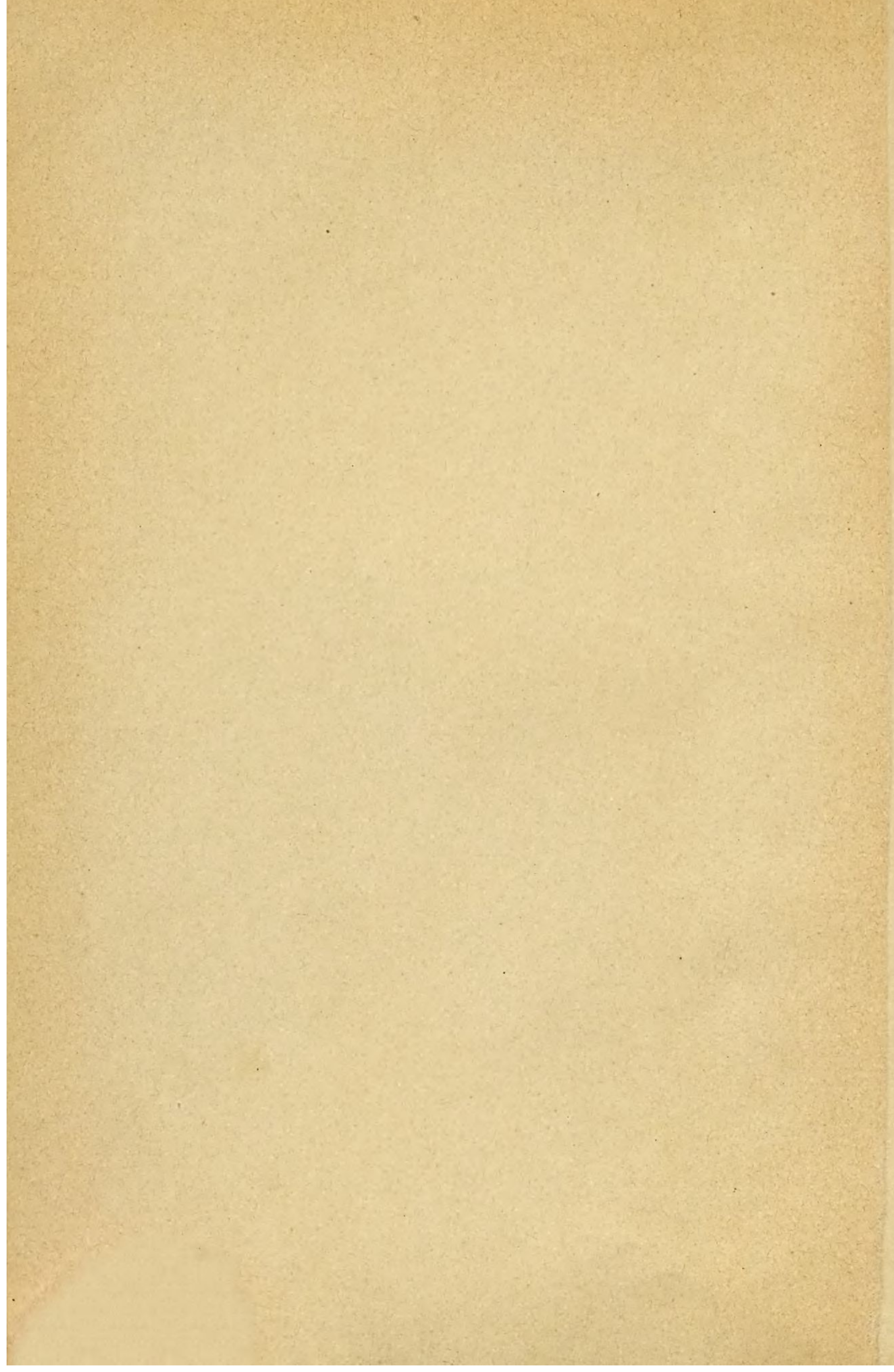


Chem.
26. 129

Chem.
26 pg

Berthelot



PRAKTISCHE ANLEITUNG
ZUR
AUSFÜHRUNG
THERMOCHEMISCHER MESSUNGEN

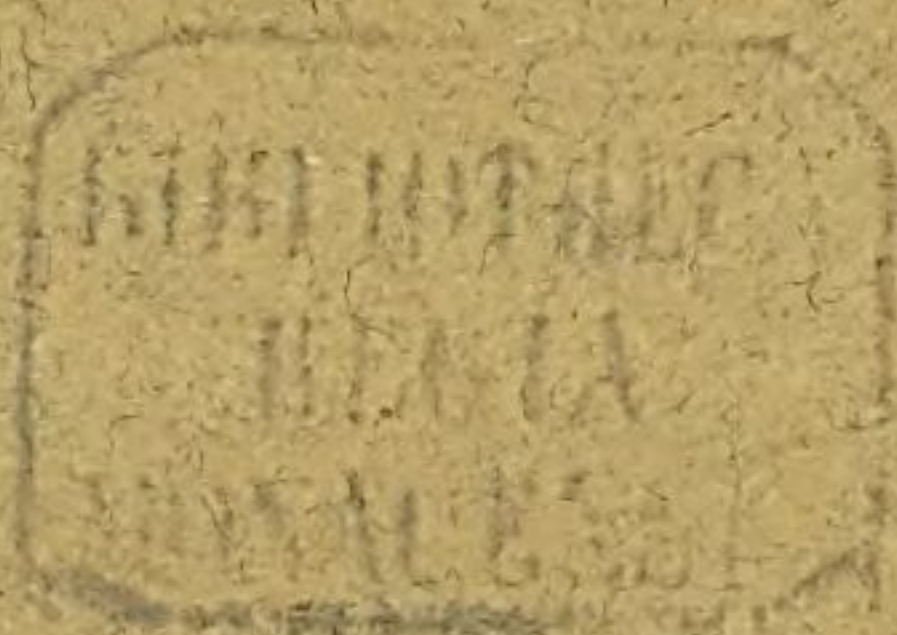
VON
M. BERTHELOT
BESTÄNDIGEM SEKRETÄR DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN PARIS.

AUTORISIERTE ÜBERSETZUNG
VON
PROF. G. SIEBERT
IN WIESBADEN.



LEIPZIG, 1893.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
(ARTHUR MEINER).

8/11.93 1.470



THERMOCHEMISCHE MESSUNGEN

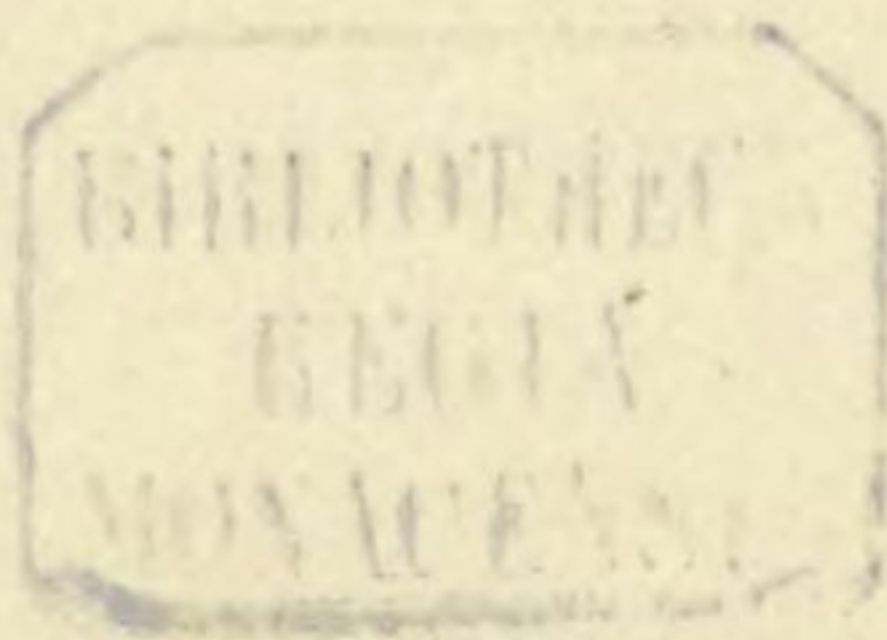
PRAKTISCHE ANLEITUNG
ZUR
AUSFÜHRUNG
THERMOCHEMISCHER MESSUNGEN

VON
M. BERTHELOT
BESTÄNDIGEM SEKRETÄR DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN PARIS.

AUTORISIERTE ÜBERSETZUNG
VON
PROF. G. SIEBERT
IN WIESBADEN.



LEIPZIG, 1893.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH
(ARTHUR MEINER).



V o r w o r t.

Die Thermochemie gewinnt von Tag zu Tag eine grössere Bedeutung, weil sie das Mass für die bei den chemischen Vorgängen geleistete Arbeit liefert. Sie bildet die Grundlage der chemischen Mechanik, und unter den allgemeinen Problemen derselben giebt es nicht ein einziges, zu deren Aufklärung die Thermochemie nicht wesentlich beigetragen hat. Daher bieten in der Chemie die kalorimetrischen Bestimmungen ein höheres Interesse, als die Bestimmung der auf irgend eine andere physikalische Eigenschaft bezüglichen Daten, die geeignet sind, Veränderungen anzuzeigen, welche mit den chemischen Umwandlungen in einfacher Wechselbeziehung stehen. Das Hauptgebiet für die Lehrstühle der physikalischen Chemie, deren Zahl an den Fakultäten und Universitäten fortwährend zunimmt, ist die Thermochemie, und die Technik dieses Zweiges der Wissenschaft ist daher ein wesentlicher Teil des höheren Unterrichts geworden. Ich selbst habe ihm seit dreissig Jahren umfangreiche Arbeiten gewidmet, die in den *Annales de chimie et de physique* niedergelegt und nachher in meinem *Essai de Mécanique chimique* und in meinem *Traité sur la force des matières explosives* in zusammenhängender Darstellung veröffentlicht worden sind. Allein die Beschreibung der Messmethoden und Messinstrumente ist in diesen Werken mit der Behandlung der allgemeinen Probleme der chemischen Mechanik verschmolzen. Ich bin von verschiedenen Seiten aufgefordert worden, ein kleineres, ausschliesslich der Beschreibung dieser

Methoden gewidmetes Spezialwerk zu veröffentlichen. Die Sache war um so leichter, als ich in meinen Vorlesungen am Collège de France diesen Gegenstand wiederholt besonders behandelt und in meinem Laboratorium zahlreiche französische und fremde Gelehrte in demselben praktisch unterwiesen habe. Diese durch langjährige Erfahrung erprobte praktische Unterweisung ist es, die ich in dem vorliegenden Werke darlegen werde.

Auf eine Zusammenstellung der allgemeinen Prinzipien, welche die chemische Kalorimetrie beherrschen, wird zunächst eine Beschreibung der Apparate und dann eine eingehende Besprechung der hauptsächlichsten Messmethoden sowie der wichtigsten praktischen Probleme folgen.

M. Berthelot.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	V

Erster Teil. Allgemeine Prinzipien.

I. Prinzip der molekularen Arbeiten.

Chemische und physikalische Reaktionsarbeit. — Chemische Affinität	1
Beständige und dissociierte Verbindungen	1
Aeussere Wärmeenergie. — Elektrische Energie. — Zustand der Lösung	2
Exothermische und endothermische Reaktionen	2

II. Prinzip des Anfangs- und Endzustandes. 3

Die durch eine chemische Umwandlung erzeugte Wärme ist konstant	3
Die bei der Zersetzung absorbierte Wärme ist gleich der bei der Bildung erzeugten Wärme	3
Die durch eine Reihe von Umwandlungen erzeugte Wärme ist gleich der Summe der durch die einzelnen Umwandlungen erzeugten Wärmemengen	3
Substitutionen. — Indirekte Reaktionen. — Langsame Reaktionen	3
Einfluss der Temperatur. — Einfluss des Druckes.	4
Reaktion bei konstantem Volum. — Molekulare Bildungswärme bezogen auf den gasförmigen Zustand	5
Molekulare Bildungswärmen auf den festen Zustand bezogen. — Vergleichung der Reaktionswärmen. — Notwendige Kompensationen	5

III. Prinzip der grössten Arbeit.

Fremde Energien. — Endothermische Reaktionen. — Das chemische Gleichgewicht wird durch die Gegenwart dissoziierter Verbindungen bedingt. — Beständigkeit. . . . 6

Zweiter Teil. Die thermochemischen Apparate.**Allgemeine Begriffe.**

Wärmeeinheit. — Mechanisches Aequivalent derselben. — Aenderung mit der Temperatur. — Grosse und kleine Kalorie 8

Erster Abschnitt: Thermometer. 9

Normalthermometer. — Ablesung. — Prüfung der Teilung. — Siedepunkt. — Nullpunkt. — Wert des Grades. — Verschiebung des Nullpunktes 9

Kalorimetrische Thermometer. — Bestimmung des Wasserwertes derselben. — Beschreibung eines Instrumentes. — Formel. — Komparator. — Thermometerpaare 13

Thermometer zur Bestimmung von spezifischen Wärmen . . 17

Korrektion des Quecksilberfadens 18

Korrektion wegen der Abkühlung. Rumford'sches Verfahren. — Abkühlungskonstante. — Gesetz von Newton. — Verfahren von Regnault und Pfundler. — Verfahren von Berthelot 18

Zweiter Abschnitt: Kalorimeter.

Definition, Beschreibung. — Platinkalorimeter von verschiedenen Dimensionen. — Messingkalorimeter. — Glaskalorimeter 24

Geschlossene Kalorimeter. — Kalorimetrische Flasche . . . 27

Umhüllungen. — Wassermantel. — Isolierung durch Luft. — Beobachtungsraum 31

Rührvorrichtungen. — Berthelot'scher Quirl 32

Quetscher 34

Gewichts- und Volumbestimmung. — Prüfung der Massflaschen 34

Flaschen für die zu mischenden Flüssigkeiten 35

Grad der Zuverlässigkeit der Versuche 36

Dritter Teil. Die thermochemischen Operationen.

	Seite
I. Mischung zweier Flüssigkeiten; Neutralisationswärme.	38
Bildung des Kaliumsulfats. — Titrierte Schwefelsäure. — Aequivalent und Molekulargewicht	39
Beschreibung einer Operation. — Berechnung. — Mittlere Anfangstemperatur. — Reduktion auf Wasser. — Re- duktion auf Aequivalente	40
Hypothesen über die spezifische Wärme verdünnter Lösungen	44
 II. Lösung eines festen Körpers.	45
Luftbeständiges Salz. — Pulverisieren und Trocknen des- selben. — Gang des Versuchs	45
Berechnungen. — Die spezifische Wärme verdünnter Lösun- gen ist annähernd gleich der des Wassers, welches sie enthalten	46
Langsam lösliche oder an der Luft veränderliche Salze. — Gebrauch des Quetschers	47
Behandlung hygrometrischer Substanzen	48
Störender Einfluss des Taupunktes	48
 III. Lösung eines gasförmigen Körpers.	49
Stark lösliches Gas. — Verfahren. — Analyse der Produkte. — Berechnung	49
Wenig lösliches oder durch die Luft verändertes Gas. Kalo- rimetrische Flasche	50
 IV. Bestimmung der spezifischen Wärme einer Flüssigkeit.	50
Apparat für die Mischungsmethode	51
Platinflasche. — Wasserwert. — Wägung der Flüssigkeiten. — Erwärmung. — Einführung in das Kalorimeter. — Berechnung	51
Dimensionen der Flaschen und Menge der Flüssigkeiten . .	53
Spezifische Wärme einer wässerigen Lösung in einem be- schränkten Temperaturintervall	53
Differentialverfahren für sehr verdünnte Flüssigkeiten . .	54
Erkaltungsmethode. — Bedingungen der Anwendbarkeit . .	54

	Seite
V. Bestimmung der spezifischen Wärme eines festen Körpers.	
Prinzip der Methode. — Erhitzungsapparat. — Ausführung des Versuches	55
Verschiedene Fälle. — Durch Luft und Wasser nicht veränderte Körper. — Lösliche und durch Wasser veränderte Körper	57
Körper, die nicht sofort in den Anfangszustand zurückkehren	58
 VI. Schmelzwärme.	 58
Allgemeine Methode. — Erforderliche Korrekturen	58
Lösen des geschmolzenen Körpers in Wasser	59
Langsamer Uebergang des geschmolzenen Körpers in den Anfangszustand; Chloralhydrat	59
Schmelzen und Erstarren von Fett, Wachs und Harz. — Teigartiger Zustand. — Die Schmelzwärme ist keine bestimmte Grösse. — Isomere Zustände	59
Ueberführung in einen identischen Endzustand. Die Schmelzwärme ist besser definiert als die Erstarrungswärme. . .	61
Die spezifischen Wärmen für den festen und den flüssigen Zustand in der Nähe der Schmelztemperatur müssen bekannt sein	62
 VII. Verdampfungswärme.	 62
Prinzip der Methode	62
Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes	62
Apparat zur Messung der Verdampfungswärme. — Beschreibung des Versuches	63
Berechnung der gesamten Wärmemenge. — Gewicht der verdampften Flüssigkeit. — Berechnung der Verdampfungswärme	68
Sehr flüchtige Flüssigkeiten; Verdampfung in einem Luftstrom	70
 VIII. Verbrennungswärme.	 71
Allgemeine Begriffe	71
Verbrennung eines festen oder flüssigen Körpers in einer gläsernen Verbrennungskammer	72
Glaskammer für Verbrennung von Gasen	74
Kohlenwasserstoffe. — Brennbare Flüssigkeiten	75

	Seite
Fehlerquellen; Unvollständigkeit der Verbrennung	75
Unvollkommenheit des älteren Verfahrens	76
Kalorimetrische Bombe	77
Malher'sche Form derselben	80
Die Methode im allgemeinen	80
Erforderliche Menge des Sauerstoffs	81
Verbrennung eines festen Körpers. — Entzündung. — Temperatur des Kalorimeters	82
Die Einführung des Sauerstoffs in die Bombe	82
Gang des Versuches. — Bestimmung der Salpetersäure	83
Beispiel: Verbrennung des Kohlenstoffs	84
Wasserwert der Bombe; verschiedene Arten der Bestimmung desselben. Beispiel	86
Wasserwert des Kalorimeters und des Sauerstoffs	89
Herstellung der Pastillen	90
Herrichtung des Entflammungskegels	90
Eisendrahtspirale zum Endzünden	91
Füllung der Bombe	91
Eigentliche Messung. — Batterie	92
Oeffnung der Bombe. — Behandlung derselben nach dem Versuch	93
Rührer	93
Einfluss des Wasserdampfes. Anwendung gesättigter Gase oder komprimierten Sauerstoffs	94
Anwendung eines besonderen Brennmaterials	95
Flüchtige Verbindungen. — Vollkommen dampfförmige und vollkommen flüssige Verbindungen	96
Verbrennung bei konstantem Druck und bei konstantem Volum. — Berechnung des Unterschiedes. Gasförmige, feste und flüssige Körper. — Körper, deren Molekulargewicht unbekannt ist	98
Verbrennung der Schwefelverbindungen. — Die bisher angewandten Methoden sind ungenau	100
Vollkommene Verbrennung des Schwefels in der Bombe. — Zahlenbeispiel: Schwefelkohlenstoff	101
Verbrennung der Chlorverbindungen. Unbestimmtheit des Endzustandes bei den älteren Methoden. — Verbrennung in der Bombe. — Bestimmung der arsenigen Säure	102
Verbindungen von geringem Wasserstoffgehalt. — Zahlenbeispiel: Dichlorbenzol	104

	Seite
Verbrennung gasförmiger Körper. — Besondere Bedingungen. Der Sauerstoff muss dem brennbaren Gase genau äqui- valent sein	107
Bestimmung des Inhaltes der Bombe	108
Erste Verbrennungsmethode. — Mischung des Gases mit Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck	108
Zweite Methode. — Einpumpen von komprimiertem Sauerstoff	109
Bestimmung der entstandenen Kohlensäure	110

Erster Teil.

Allgemeine Prinzipien.

I. Prinzip der molekularen Arbeiten.

1. Die bei einer Reaktion auftretende Wärmemenge bildet das Mass für die Summe der bei dieser Reaktion geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten (Prinzip der molekularen Arbeiten).

2. Diese Wärmemenge ist genau äquivalent der Summe der Arbeiten, die geleistet werden müssten, um das System in den Anfangszustand zurückzuführen.

3. Sie ändert sich mit den Aenderungen des physikalischen Zustandes der Körper, wie Schmelzen oder Erstarren, Verdampfung oder Verflüssigung, Aenderung des Druckes und der Temperatur; aber nur die chemischen Aenderungen können als Mass für die Affinität dienen.

4. Die chemische Affinität ist die Resultierende der Kräfte, welche zwei verschiedene Substanzen in einer homogenen Verbindung zusammenhalten. Eine und dieselbe Verbindung kann aber in physikalischer Hinsicht im festen, im flüssigen und im gasförmigen Zustand existieren.

5. Die Arbeit der Affinität wird durch die Wärmemenge gemessen, welche durch die im Akte der Vereinigung sich vollziehenden chemischen Veränderungen erzeugt wird.

6. Die zusammengesetzten Körper können je nach der

Temperatur in zwei verschiedenen chemischen Zuständen existieren, nämlich im Zustand beständiger (stabiler) Verbindungen, deren Elemente vollständig chemisch gebunden sind, oder im Zustand dissociierter Verbindungen, die ein Gleichgewichtssystem bilden, dessen Elemente zum Teil chemisch gebunden, zum Teil dagegen von einander getrennt sind. Diese partielle Trennung der Elemente vollzieht sich im allgemeinen unter dem Einfluss einer Temperaturerhöhung. Das Dissociationsgleichgewicht wird zugleich durch die Temperatur, den Druck und die relativen Mengen der Elemente bestimmt.

7. Die partielle Zersetzung, welche den Zustand der Dissociation charakterisiert, wird durch Wärmeenergie bewirkt, die dem umgebenden Mittel entlehnt und daher äussere und dem System nicht angehörige Energie ist. Die bei den physikalischen Erscheinungen des Schmelzens und Verdampfens verbrauchte Wärmeenergie ist ebenfalls äussere und dem System nicht angehörige Energie.

8. Bei den Erscheinungen der Elektrolyse findet ein Verbrauch von elektrischer Energie statt, die ebenfalls äussere und dem System nicht angehörige Energie ist.

9. Die Körper können auch im Zustand der Lösung existieren. In diesem Zustand bildet der gelöste Körper mit dem Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen, die sich gewöhnlich in einem gewissen Zustand der Dissociation befinden.

10. Jede Reaktion, welche Wärme erzeugt, heisst eine exothermische Reaktion, und jede Reaktion, welche Wärme absorbiert, eine endothermische Reaktion.

Zu den Reaktionen der ersten Art gehören im allgemeinen die chemischen Erscheinungen der Vereinigung sowie die physikalischen Erscheinungen wie die Verdichtung der Gase und Dämpfe, das Erstarren der Flüssigkeiten u. s. w. Es giebt jedoch gewisse Verbindungen, die eine Ausnahme von der Regel bilden und deren Zersetzung Wärme erzeugt.

Zu den Reaktionen der zweiten Art gehören im allgemeinen die chemischen Zersetzungen, die Dissociationen, die Verdampfung der Flüssigkeiten, das Schmelzen der festen Körper u. s. w.

II. Prinzip des Anfangs- und Endzustandes.

1. Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Bedingungen physikalische oder chemische Veränderungen erleidet, die es in einen neuen Zustand überführen, ohne eine äussere mechanische Wirkung auszuüben,* so hängt die durch diese Veränderungen erzeugte oder absorbierte Wärmemenge ganz allein vom Anfangszustand und vom Endzustand des Systems ab; sie ist durchaus unabhängig von der Natur und der Reihenfolge der Zwischenzustände. Dies ist nichts anderes als das Prinzip der lebendigen Kräfte, auf chemische Erscheinungen angewandt.

2. Die durch den Anfangszustand und den Endzustand der auf einander einwirkenden Körper bestimmte Wärmemenge, welche bei einer chemischen Umwandlung entsteht, bleibt daher ebenso wie die Natur und das Gewicht der Elemente konstant.

3. Die bei der Zersetzung eines zusammengesetzten Körpers absorbierte Wärme ist genau gleich der bei der Bildung derselben Verbindung erzeugten Wärme.

4. Die in einer Reihe von gleichzeitig oder nach einander verlaufenden physikalischen und chemischen Umwandlungen erzeugte Wärme ist gleich der Summe der Wärmemengen, die bei jeder einzelnen Umwandlung erzeugt werden.

5. **Substitutionen.** Wenn ein Körper an die Stelle eines anderen in eine Verbindung eintritt, so ist die durch die Substitution erzeugte Wärme gleich der Differenz der Wärme, welche bei der direkten Bildung der neuen Verbindung aus ihren Elementen erzeugt wird, und der Wärme, welche durch die Bildung der ursprünglichen Verbindung erzeugt wird.

6. **Indirekte Reaktionen.** Wenn ein zusammengesetzter Körper eins seiner Elemente an einen anderen Körper abgibt, so ist die durch diese Reaktion erzeugte Wärme gleich der Differenz der Wärme, welche durch die Bildung der ersten Verbindung aus ihren freien Elementen

erzeugt wird, und der Wärme, welche durch die Bildung der neuen Verbindung aus ihren eignen Elementen erzeugt wird. Diese letztere Wärmemenge kann daher auf indirekte Weise bestimmt werden.

7. Langsame Reaktionen. Die bei einer langsamen Reaktion erzeugte Wärme ist gleich der Differenz der Wärmemengen, welche erzeugt werden, wenn man das System der Komponenten und auch das System der Produkte der langsamen Reaktion durch dasselbe Reaktionsmittel in denselben Endzustand überführt.

8. Einfluss der Temperatur. Die Differenz der Wärmemengen, welche durch dieselbe Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen erzeugt werden, ist gleich der Differenz der Wärmemengen, welche von den Komponenten und von ihren Produkten bei der Erwärmung von der niedrigeren auf die höhere Temperatur absorbiert werden:

$$Q_T = Q_t + U - V.$$

$U - V$ bedeutet die Aenderung der Bildungswärme mit der Temperatur. Wenn keiner der Körper in dem Temperaturintervall eine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, so ist diese Grösse gleich der Differenz der spezifischen Wärmen der Komponenten und der Produkte, multipliziert mit dem Temperaturintervall:

$$U - V = (\sum c - \sum c_1)(T - t).$$

9. Einfluss des Druckes. Bei Reaktionen zwischen gasförmigen Körpern ist die erzeugte Wärme unabhängig vom Druck, wenn man bei konstantem Volum operiert. Findet dagegen eine Kondensation statt, so steht die bei einem konstanten Druck p und einer gegebenen Temperatur t erzeugte Wärme mit der bei derselben Temperatur und bei konstantem Volum erzeugten Wärme in dem durch die folgende Gleichung ausgedrückten Zusammenhang:

$$Q_{tp} = Q_{tv} + 0.542(N - N') + 0.002t(N - N').$$

Hier bedeutet N das Molekularvolum der ursprünglichen Gase, d. h. das in Liter ausgedrückte und auf 0^0

und 760 mm reduzierte Volum der Gase dividiert durch 22.32 (die Anzahl von Litern, deren Gewicht dem Gramm-Molekulargewicht entspricht); N' bedeutet denselben Quotienten für die durch die Reaktion entstehenden Gase.

10. Reaktionen zwischen Gasen bei konstantem Volum. Den Einfluss des Druckes eliminiert man dadurch, dass man die Reaktion bei konstantem Volum ausführt. In diesem Fall sind nemlich die spezifischen Wärmen der Gase annähernd gleich der Summe der spezifischen Wärmen ihrer Elemente, und daher nähert sich die erzeugte Wärme einem konstanten Wert. Wenn man sie auf die Molekulargewichte bezieht, so erhält man die molekulare Bildungswärme bezogen auf den gasförmigen Zustand.

11. Reaktionen auf den festen Aggregatzustand bezogen. Eine ähnliche Beziehung existiert zwischen den spezifischen Wärmen der Verbindungen und ihrer Elemente, wenn alle Körper auf den festen Zustand bezogen werden. Man kann daher auch die molekulare Bildungswärme für den festen Zustand vergleichen. In diesem Fall macht sich der Einfluss der Druck- und Temperaturänderungen auf die Aenderung der Bildungswärme nur in geringem Grade bemerkbar.

12. Vergleichung der Reaktionswärmen. Die auf den gasförmigen Zustand bezogenen molekularen Bildungswärmen sind unter sich vergleichbar. Die auf den festen Zustand bezogenen Bildungswärmen sind es ebenfalls, wenigstens annähernd, wenn man die geringen Abweichungen vernachlässigt, welche durch Verschiedenheiten im physikalischen Zustand der festen Körper, z. B. die Krystallform und andere Umstände bedingt werden. Dagegen sind die Bildungswärmen, wie man sie unter gewöhnlichen Umständen bestimmt, streng genommen nicht oder wenigstens nur in einem viel geringeren Grade der Annäherung vergleichbar, weil bei dieser Bestimmung infolge der physikalischen Erscheinungen des Verdampfens, Schmelzens und Lösens verschiedene Energien mit ins Spiel kommen, die den eigentlichen chemischen Systemen nicht angehören. Um die Reaktionswärmen in höherem Grade vergleichbar zu machen,

kann man die Rechnungen so ausführen, dass die Anzahl der Zustandsänderungen kompensiert wird, d.h. dass die Anzahl der gasförmigen Körper, auf ihr Molekulargewicht bezogen, im Anfangssystem und im Endsystem dieselbe ist, ebenso die Anzahl der flüssigen Körper, die Anzahl der festen und die Anzahl der gelösten Körper, jeder auf sein Molekulargewicht bezogen. Diese Art der Kompensation liefert wenigstens annähernd vergleichbare Resultate. Die Ausnahmen von dem sogleich auszusprechenden dritten Prinzip, auf die man hingewiesen hat, entspringen im allgemeinen zum Teil dem Umstand, dass man diese Kompensation auszuführen unterlassen hat, namentlich aber dem Umstand, dass man dem Dissociationszustand einiger der Verbindungen nicht in genügender Weise Rechnung getragen hat. Lässt man z. B. Chlor auf Jodwasserstoffgas einwirken, so entsteht Chlorwasserstoffgas und gasförmiges Jod. Dieser chemische Vorgang ist mit einer gewissen Wärmeentwicklung verbunden. Das gasförmige Jod geht dann in den flüssigen und weiter in den festen Zustand über, und durch diese physikalischen Vorgänge der Verflüssigung und Erstarrung werden neue Wärmemengen entwickelt, die jedoch mit dem chemischen Vorgang nichts zu thun haben.

III. Prinzip der grössten Arbeit.

1. Wenn wir unter der Voraussetzung, dass die zusammengesetzten Körper vollkommene chemische Verbindungen sind, die sich ausserhalb der Grenzen der Dissociation befinden, nach den soeben aufgestellten Regeln die Bildungswärmen berechnen, so können wir das folgende Prinzip aufstellen:

Jede chemische Veränderung, die sich ohne Mitwirkung von fremder Energie vollzieht, strebt denjenigen Körper oder dasjenige System von Körpern zu erzeugen, bei dessen Bildung die grösste Wärmeentwicklung stattfindet.

Die fremden Energien sind namentlich diejenigen, welche Aenderungen der Entropie bewirken. Sie machen sich z. B. geltend bei Veränderungen des Aggregatzustandes (Schmelzen, Verdampfen), bei den Erscheinungen der Dissociation oder der umkehrbaren chemischen Zersetzung. Man

muss daher darauf bedacht sein, dass die entsprechenden Körper im Anfangssystem und im Endsystem möglichst in demselben Aggregatzustand und nicht dissociiert vorkommen.

2. Jede direkte endothermische Reaktion, die nur durch die Arbeit der inneren Energien des Systems bewirkt werden müsste, ist unmöglich. Eine solche Reaktion kann jedoch durch die Arbeit fremder Energien bewirkt werden, d. h. durch Mitwirkung einer Aenderung des Aggregatzustandes, einer Dissociation (Wärmeenergie), durch Mitwirkung von elektrischer Energie, Lichtenergie und namentlich durch Mitwirkung einer gleichzeitig verlaufenden chemischen Reaktion.

3. **Chemisches Gleichgewicht.** Jedes rein chemische Gleichgewicht wird direkt oder indirekt durch die Dissociation bedingt, d. h. durch die individuelle Existenz gewisser dissociierter Verbindungen, die sich in einem Zustand partieller und umkehrbarer Zersetzung befinden und in denen gleichzeitig die nicht dissociierten Teile und die Produkte der Dissociation auf einander einwirken.

4. **Beständigkeit.** Ein System ist unter sonst gleichen Umständen um so beständiger, einen um so beträchtlicheren Teil seiner Energie es verloren hat.

Die ausführliche Erörterung dieser Prinzipien findet man in meinem *Essai de Mécanique chimique* (t. II, p. 421—471).

Zweiter Teil.

Die thermochemischen Apparate.

Allgemeine Begriffe.

1. **Kalorie.** Die Einheit der Wärme ist die Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche von einem Gramm Wasser absorbiert wird, indem es sich von 0° auf 1° erwärmt. Genauer kann man sie durch das Verhältniss $\frac{dQ}{dt}$ definieren, d. h. durch die Grenze, welcher sich das Verhältniss zwischen der vom Wasser in einem unendlich kleinen Temperaturintervall absorbierten Wärme und diesem Temperaturintervall selbst nähert, wobei als Anfangstemperatur 0° vorausgesetzt wird.

2. Die Kalorie kann auf die allgemeinen Masseneinheiten zurückgeführt werden, indem man sie als das Aequivalent einer gewissen mechanischen Arbeit betrachtet, die durch 426 Kilogrammometer gemessen wird.

3. Die weiter oben definierte Kalorie ändert sich nur sehr wenig, wenn man sie auf Wasser von etwas höherer Temperatur, z. B. 15° oder 20° bezieht. Der Unterschied ist so geringfügig, dass man für dieses Temperaturintervall die vom Wasser für jeden Grad absorbierte Wärme gewöhnlich als konstant annimmt, wodurch die Rechnungen sehr vereinfacht werden. Den so begangenen kleinen Fehler vermindert man dadurch, dass man die Kalorie auf ein Kubikcentimeter anstatt auf ein Gramm Wasser bezieht,

indem das Gewicht des Kubikcentimeters von 4^0 an kleiner wird, während die spezifische Wärme grösser wird. Wenn man so verfährt, ist der Fehler, den man begeht, kleiner als die Beobachtungsfehler.

4. Da die bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen oft ausserordentlich gross sind, ist es gebräuchlich geworden, zwei verschiedene Kalorien zu benutzen, die in der angegebenen Weise in Beziehung auf ein Gramm definierte gewöhnliche oder kleine Kalorie, und die tausendmal grössere sogenannte grosse Kalorie, die in Beziehung auf ein Kilogramm Wasser definiert wird. Die erstere wird abgekürzt mit cal., die letztere mit Cal. bezeichnet.

Erster Abschnitt.

Thermometer.

In der Kalorimetrie werden drei verschiedene Arten von Thermometern gebraucht, die Normalthermometer, die eigentlichen kalorimetrischen Thermometer und die Thermometer zur Bestimmung von spezifischen Wärmen.

Die Messungen der chemischen Kalorimetrie bestehen darin, dass man mit dem Thermometer die Temperaturänderung ermittelt, welche eine bekannte Wassermenge erleidet, die in einem Gefäss, dem sogenannten Kalorimeter, enthalten ist. Dabei werden das Gefäss, die Gegenstände, welche es enthält, und das Thermometer selbst auf Wasser reduziert. Die Zahl, welche die gesamte Wassermenge ausdrückt, wird dann mit der Zahl, welche die Temperaturänderung in Graden ausdrückt, multipliziert.

Normalthermometer.

1. Das Normalthermometer dient zur Ermittlung des Wertes eines Grades. Ein Grad entspricht nach der Definition dem hundertsten Teil der scheinbaren Ausdehnung einer gewissen Menge Quecksilber zwischen 0^0 und 100^0 .

Ein Normalthermometer kann man sich selbst anfertigen; es ist jedoch vorzuziehen, ein von einem Spezialisten angefertigtes Instrument zu kaufen und sich darauf zu beschränken, dasselbe zu prüfen und zu ermitteln, ob die Angaben desselben einer Korrektur bedürfen.

2. Ein solches Normalthermometer muss ungefähr 40 cm lang und in zehntel Grade geteilt sein. Jeder zehntel Grad muss ungefähr 0.4 mm lang sein. Vermittelt eines kleinen Fernrohrs mit Mikrometer kann man jeden Skalenteil in zehn oder noch mehr Teile teilen. Die Teilung in zehn Teile lässt sich auch bei einiger Uebung mit blossem Auge oder noch besser mit Hilfe einer starken Lupe ausführen, wobei man darauf achten muss, den Parallaxenfehler zu vermeiden. Dies erreicht man leicht, indem man eine und dieselbe horizontale Ebene durch die Mitte des Auges und die Oberfläche des Quecksilbers gehen lässt. Man erhält so mit einem Normalthermometer ohne Schwierigkeit die Temperatur bis auf hundertstel, ja selbst bis auf zweihundertstel Grade genau. — Wenn das Normalthermometer selbst als kalorimetrisches Thermometer benutzt werden soll, so muss man vom Verfertiger das Gewicht des Quecksilbers, das Gewicht des Quecksilbergeäßes und das Gewicht der Röhre bestimmen lassen, da diese Größen bekannt sein müssen, wenn das Instrument für diesen Gebrauch geeignet sein soll.

3. Es mag nur kurz daran erinnert werden, wie man mit Hilfe einer Teilmaschine die Richtigkeit der Teilung des Instrumentes prüft, indem man durch einen gelinden Stoss ein Stück des Quecksilberfadens abtrennt, dasselbe an verschiedene Stellen der Röhre bringt und hier die Länge desselben genau mit Hilfe der Teilmaschine ermittelt. Eine Beschreibung dieser Operation findet man in den Lehrbüchern der Physik.

Sodann müssen die Fundamentalpunkte, der Nullpunkt und der Siedepunkt, bestimmt werden. Man wird den letzteren Punkt stets zuerst bestimmen, um den Einfluss der langsamen Aenderung der Kapazität der Kugel zu vermeiden.

4. **Siedepunkt.** Man bringt das Thermometer in den

bekannten Regnault'schen doppelwandigen, blechernen Siedepapparat. Der Teilstrich 100 darf nur so viel aus dem Gefäß hervorragen, dass er eben sichtbar ist.

Dieser letztere wird aus einer Entfernung von einigen Metern mit einem Fernrohr beobachtet. Die Quecksilbersäule steigt anfangs bis auf ein gewisses Maximum, bleibt aber nicht auf demselben stehen, sondern geht nach und nach wieder etwas, wenn auch nur sehr wenig zurück, bis sie nach ungefähr zehn Minuten lang fortgesetztem Sieden stehen bleibt. Man liest den Punkt, an welchem sie stehen bleibt, mit dem Fernrohr genau ab und notiert denselben. Man unterhält das Sieden noch ungefähr zwanzig Minuten lang und macht von Zeit zu Zeit eine Ablesung mit dem Fernrohr. Man erhält so die Temperatur, bei welcher sich der Wasserdampf mit dem augenblicklich herrschenden Luftdruck im Gleichgewicht befindet, und diese Temperatur entspricht einem bestimmten Teilstrich des Instruments. Wäre z. B. der (reduzierte) Barometerstand 751 mm bei 19.5° gewesen, so findet man mit Hilfe der Regnault'schen Tabellen (*Relation des Expériences etc.*, t. I, p. 633), dass die wahre Temperatur des Wasserdampfes 99.57° war. — Dies ist die Temperatur, welche dem beobachteten Teilstrich entspricht.

5. Nullpunkt. Man lässt den Apparat erkalten, nimmt das Thermometer heraus und bringt es nach einigen Minuten in ein Blechgefäß, welches unten durchlöchert und vollständig mit zerstoßenem Eis angefüllt ist. Das Thermometer darf nicht auf dem Boden des Gefäßes ruhen, sondern muss in demselben frei schweben. Der Nullpunkt muss so wenig als möglich über die Oberfläche des Eises hervorragen. Nach Verlauf einer Viertelstunde beginnt man mit dem Ablesen vermittelt eines Fernrohrs und fährt mit demselben zehn Minuten lang fort, indem man von Zeit zu Zeit das Eis aufhäuft und den geschmolzenen Teil desselben ersetzt. Bei dieser Bestimmung des Nullpunktes muss man dafür sorgen, dass das Thermometer stets mit einer Wasserschicht in Berührung ist, die durch eine hinreichend dicke Eisschicht durchgesickert ist und die ununterbrochen abfließt. Man muss vermeiden, dass das

Thermometer in einem Hohlraum schwebt, der entweder leer oder mit Wasser angefüllt ist, welches nicht ununterbrochen abfließt.

6. Wert des Grades. Nachdem der Nullpunkt so unmittelbar nach dem Siedepunkt bestimmt ist, nimmt man den Grad genau gleich dem hundertsten Teil des Abstandes der beiden festen Punkte an. Man darf aber nicht umgekehrt den Nullpunkt vor dem Siedepunkt bestimmen. Dieses Verfahren würde nämlich, wie sogleich gezeigt werden soll, merkliche Fehler im Gefolge haben.

Das so gemessene Intervall von 0 bis 100 muss bis auf einen sehr geringen Bruchteil mit der Teilung des Verfertigers des Instrumentes übereinstimmen. Dieser Bruchteil bildet eine an den Messungen anzubringende Korrektur. Innerhalb welcher Grenzen sich diese Korrektur bewegt, mag durch ein Beispiel veranschaulicht werden. Ein Normalthermometer im Collège de France lieferte im Juli 1871 die folgenden Daten. Der wahre

Siedepunkt	99.57°	entsprach dem Teilstrich	99.12
Nullpunkt	0	„ „ „	0.40
Intervall	99.57°		99.52

Der Unterschied betrug 0.05 Skalenteile. Der Grad hatte daher den Wert 1.0002.

Im Februar 1872 fand ein anderer Beobachter nach demselben Verfahren, dass der Wert des Grades gleich 0.9997 Skalenteilen war.

Der grösste Unterschied war gleich 0.0005 Skalenteilen und das Mittel war von 1.0000 nicht merklich verschieden.

Der Unterschied beträgt im allgemeinen nicht mehr als 0.0005 Grad.

7. Verschiebung des Nullpunktes. Wenn ein aus gewöhnlichem Glas konstruiertes Thermometer längere Zeit aufbewahrt wird, so beobachtet man, dass sich der Nullpunkt infolge langsamer Veränderungen in der Struktur des Glases nach und nach verschiebt. Durch Anwendung besonderer Glasarten ist es gelungen, den Einfluss dieser Veränderungen erheblich zu vermindern. Wegen dieser

Veränderungen ist es notwendig, das Normalthermometer zuerst auf 100° zu erhitzen, um es in einen bestimmten Zustand zu bringen, und den Nullpunkt sofort nach dem Erkalten zu bestimmen, bevor sich das Volum von neuem durch den Einfluss der Abkühlung geändert hat. Diese Aenderung vollzieht sich übrigens langsam.

Wenn man vermittelst eines Thermometers den absoluten Wert von Temperaturen bestimmen will, die dem Nullpunkt nahe liegen, so muss man unmittelbar vor oder nach dem Versuch den Nullpunkt des Thermometers von neuem bestimmen. Diese Vorsichtsmassregel ist jedoch nicht nötig, wenn man nur den Unterschied zwischen zwei Temperaturen bestimmen will, was bei den meisten kalorimetrischen Versuchen in der Chemie der Fall ist. Der Einfluss der Verschiebung des Nullpunktes auf den absoluten Wert des Grades ist nämlich so geringfügig, dass er vernachlässigt werden kann.

Kalorimetrische Thermometer.

8. Die kalorimetrischen Thermometer dienen zur Messung der Temperaturänderungen des Kalorimeters. Diese Thermometer umfassen nur einen kleinen Teil der Skala, um die Messung von zweihundertstel, ja selbst tausendstel Grad zu ermöglichen. Ihre Teilung wird durch Vergleichung mit den Normalthermometern hergestellt. Ihr Nullpunkt darf erst bestimmt werden, nachdem sie einige Jahre lang aufbewahrt worden sind. Er ist dann nicht so ausgedehnten Verschiebungen unterworfen wie der Nullpunkt der Normalthermometer, weil diese Thermometer nur den Schwankungen der Temperatur der Umgebung ausgesetzt sind.

9. Von den kalorimetrischen Thermometern muss man den Wasserwert bestimmen können. Dies geschieht entweder durch den Versuch oder durch Rechnung aus den bekannten Gewichten der verschiedenen Teile des Instrumentes.

Man kann z. B. ein Thermometer bis zu derjenigen Stelle, bis zu welcher man es in das Kalorimeter eintauchen

lässt, auf eine bestimmte, durch seine eigne Skala angezeigte Temperatur bringen. Nachdem dies geschehen ist, taucht man es schnell in ein Kalorimeter, dessen Temperatur durch ein anderes Thermometer angegeben wird. Aus der Temperaturänderung berechnet man den Wasserwert des eingetauchten Teils des ersteren Thermometers. Der Wasserwert des anderen Thermometers wird hierbei als bekannt vorausgesetzt oder als so geringfügig angenommen, dass er ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden kann.

10. Die Berechnung des Wasserwertes aus den Gewichten der verschiedenen Teile des Thermometers verdient den Vorzug. Um das Verfahren an einem Beispiel zu erläutern, will ich eins der kalorimetrischen Thermometer beschreiben, die ich gewöhnlich benutze. Diese Instrumente sind von Baudin angefertigt. Jedes derselben umfasst nur 10 bis 12 Grade, die auf dem Instrument in Fünzigstel geteilt sind. Man teilt mit blossen Auge die Skalenteile leicht in vier Teile, wodurch man bei Vermeidung des Parallaxenfehlers zweihundertstel Grad erhält. Bei Anwendung eines Fernrohrs oder einer starken Lupe gestatten diese Instrumente eine Ablesung von fünfhundertstel und selbst tausendstel Graden.

Wenn das Thermometer zur Messung von Temperaturen über 10^0 , z. B. der Temperaturen von 10^0 bis 20^0 dienen soll, so ist das Kapillarrohr mit einer kleinen Erweiterung versehen, die unterhalb der Teilung liegt und zur Aufnahme einer Quecksilbermenge bestimmt ist, die dem Intervall von 0^0 bis 10^0 entsprechen würde. Weiter unten befindet sich eine neue Teilung von $+1^0$ bis -1^0 . Diese Einrichtung gestattet, ohne weiteres die Beständigkeit des Nullpunktes zu prüfen, indem man das Instrument in schmelzendes Eis eintaucht.

Bei einem derartigen Thermometer, No. 3239, wiegt das cylindrische Quecksilbergefass 2.43 g und hat den Wasserwert 0.49 g.

Das Quecksilber wiegt 30.20 g und hat den Wasserwert 1.01 g.

Der Stiel wiegt 19.17 g und hat den Wasserwert 3.83 g; er ist 43 cm lang.

Also ist der Wasserwert des Thermometers

$$1.50 + 0.091 l,$$

wenn l die in Centimetern ausgedrückte Länge des in die Kalorimeterflüssigkeit eingetauchten Stiels bedeutet.

Dieses Thermometer besitzt ein sehr dünnwandiges Quecksilbergefass. Es ist sehr empfindlich, denn es nimmt in weniger als einer viertel Minute die Temperatur einer Flüssigkeit an, in welcher man es bewegt, vorausgesetzt, dass der Unterschied zwischen dieser Temperatur und der Anfangstemperatur des Instrumentes 2° nicht übersteigt. Eine Vergleichung dieses Thermometers mit dem Normalthermometer No. 314 ergab die folgenden Resultate:

Normalthermometer	Thermometer
No. 314	No. 3239
20.64 ⁰	20.56 ⁰
12.81 ⁰	12.73 ⁰
Intervall 7.83 ⁰	7.83 ⁰

Die Teilung ist also richtig, aber die von Nr. 3239 angezeigten absoluten Temperaturen müssen um $+ 0.08^{\circ}$ erhöht werden. Diese Erhöhung entspricht genau der Verschiebung des Nullpunktes.

11. Komparator. Die Prüfung der kalorimetrischen Thermometer geschieht mittelst des Komparators.

Der Komparator ist ein grosses cylindrisches, mit Wasser gefülltes Blechgefäss von 30 bis 40 Liter Inhalt. Unten endigt es mit einem konischen Teil, der mit einem Entleerungshahn versehen ist. In dem Deckel des Gefässes befinden sich sechs Löcher, die zur Aufnahme von ebensoviel Thermometern bestimmt sind, welche mittelst sehr kurzer Stopfen gehalten werden. Ferner geht durch den Deckel hindurch eine Rührvorrichtung, durch welche die verschiedenen Wasserschichten von Zeit zu Zeit gemischt werden können.

Das Gefäss und der Deckel sind mit dichtem Filz belegt, wodurch die Abkühlung verzögert wird. Die zu prüfenden Thermometer werden zusammen mit einem Normalthermometer so tief in das Wasser eingesenkt, dass die

Spitzen der Quecksilbersäulen unmittelbar über dem Stopfen sichtbar sind.

Ein in passender Entfernung aufgestelltes Fernrohr gestattet, den Stand des Quecksilbers in sämtlichen Instrumenten in weniger als einer Minute abzulesen. Man rührt das Wasser um, wartet, bis sich die Thermometer ins Gleichgewicht gestellt haben, und liest sodann schnell die Theilungen ab, indem man das Fernrohr von rechts nach links um seine vertikale Axe dreht.

Nach zehn Minuten wiederholt man die Ablesung, indem man das Fernrohr von links nach rechts dreht. Man wiederholt die Ablesungen in regelmässigen Zwischenräumen mindestens eine Stunde lang, da sich die Temperatur des Gefässes im Laufe dieser Bestimmungen sehr langsam ändert. — Man trägt die Ablesungen für jedes Thermometer in eine besondere Kolumne ein, wie in dem folgenden Beispiel, welches sich auf zwei Thermometer mit willkürlicher Theilung bezieht.

	No. 314	No. 296
	167.6	321.7
	168.2	323.2
	169.3	324.1
	170.5	325.2
	Mittel 168.08	322.02
Lage des Nullpunkts	44.7	49.05
	123.38 Theile entsprechen 272.97 Theilen.	

Eine gleichzeitige Beobachtung hatte für die Grösse des Grades von No. 314 6,702 Skalenteile ergeben. Demnach ist die mittlere Temperatur 18.41° , und der Grad von No. 396 ist gleich 14.827 Skalenteilen.

12. Thermometerpaare. Bei der Ausführung kalorimetrischer Versuche muss man häufig gleichzeitig die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit und die einer zweiten Flüssigkeit kennen, die mit der ersteren gemischt werden soll. In diesem Fall benutzt man ein zweites Thermometer, welches ebenso genau wie das andere ist, dasselbe Temperaturintervall umfasst und dem anderen so ähnlich wie

möglich ist. Ein Paar, welches die Temperaturen von $+10^{\circ}$ bis $+22^{\circ}$ umfasst, ist für die meisten Versuche ausreichend. Doch ist es zweckmässig, zwei andere Paare zu besitzen, von denen das eine die Temperaturen von 0° bis $+12^{\circ}$, das andere die Temperaturen von $+20^{\circ}$ bis $+32^{\circ}$ umfasst. Diese letzteren Thermometerpaare müssen mit dem ersteren Paar verglichen werden. Diese Vergleichung muss bei den von beiden Thermometern zugleich angezeigten Temperaturen, also in dem vorliegenden Falle zwischen 10° und 12° , beziehungsweise zwischen 20° und 22° ausgeführt werden. Die Ausführung geschieht mit Hilfe des Komparators.

Thermometer zur Bestimmung von spezifischen Wärmen.

13. Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmen, ebenso bei der Messung der lokalen Temperaturen von Körpern, die nur in geringen Mengen, in Büchsen, Röhren oder Flaschen eingeschlossen, in das Innere des Kalorimeters gebracht werden, müssen viel kleinere Thermometer benutzt werden, weil bei ihnen die Ausgleichung der Temperatur viel schneller vor sich geht und weil ihre kalorimetrische Masse ausserordentlich gering sein muss. Ich habe z. B. derartige Thermometer anfertigen lassen, welche die Temperatur von -20° und selbst -40° bis $+250^{\circ}$ anzeigen, deren Teilung halbe Grade angiebt und die zwanzigstel Grade abzulesen gestatten. Die verschiedenen Teile eines dieser Thermometer hatten die folgenden Gewichte:

, Gefäss	0.14 g	entsprechend	0.027 g	Wasser
Quecksilber	0.82 g	„	0.207 g	„
Stiel	11.96 g	„	2.21 g	„

Länge des Stiels 44 cm; 1 cm entspricht 0.0502 g Wasser.

Formel des Thermometers: $0.054 + 0.0502 l$; l ist die in Centimetern gemessene Länge des eingetauchten Teils des Thermometerstiels.

Für $l = 5$ cm ist z. B. der Wasserwert des Thermometers 0.305.

14. Korrektur des Quecksilberfadens. Bei der Ablesung des Thermometers kommt es häufig vor, dass das Instrument nicht ganz in das Mittel eingetaucht ist, dessen Temperatur man ermitteln will, so dass ein Teil des Stiels und folglich auch ein Teil des Quecksilberfadens eine andere Temperatur, z. B. die der Luft besitzt. Hierauf muss natürlich Rücksicht genommen werden.

Der aus dem Kalorimeter hervorragende Teil des Quecksilberfadens habe eine Länge von n Skalenteilen, wobei vorausgesetzt sein soll, dass die Skala in Grade geteilt ist. Die Temperatur der Umgebung, die wir der Einfachheit halber gleich der Anfangstemperatur des Kalorimeters annehmen wollen, sei t , und die Endtemperatur des Kalorimeters T . Mit Rücksicht auf den bekannten Wert der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers erhält man die Korrektur für den nicht eingetauchten Teil des Quecksilberfadens mittelst der Formel

$$\frac{n(T - t)}{6500}.$$

Bei den gewöhnlichen kalorimetrischen Versuchen kann diese Korrektur vernachlässigt werden. $T - t$ übersteigt niemals 4° ; dies ist der äusserste Wert, den wir bei unsern Versuchen beobachtet haben. Die Skala der kalorimetrischen Thermometer umfasst überdies höchstens ungefähr 10° . Daher beträgt die Korrektur im äussersten Fall $\frac{24}{6500} = \frac{1}{270}$ Grad, d. h. sie erreicht niemals einen zweihundertstel Grad. Anders verhält es sich bei der Messung der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten. In diesem Fall muss die Korrektur sorgfältig ausgeführt werden, um genau die Anfangstemperatur des Körpers zu ermitteln, dessen spezifische Wärme bestimmt werden soll.

15. Korrektur wegen der Abkühlung. Die Messung der bei einer chemischen Reaktion auftretenden Wärme wäre sehr einfach, wenn das Kalorimeter während der Ausführung des Versuches keine andere Wärme, als die durch die Reaktion selbst erzeugte, aufnähme oder abgäbe.

Leider ist dies aber nicht so; das Kalorimeter steht

während der ganzen Dauer des Versuches unter dem Einfluss des umgebenden Mittels, d. h. es erleidet durch Wärmestrahlung sowie durch die Berührung mit der Luft und der Unterlage, auf welcher es ruht, Erwärmung oder Abkühlung. Wenn das Instrument nicht geschlossen ist, so trägt auch die Verdunstung des in demselben enthaltenen Wassers zur Abkühlung bei.

Alle diese Einflüsse erfordern eine Korrektur, die sogenannte Korrektur wegen der Abkühlung.

16. Diese Korrektur bleibt infolge der verwickelten Natur der dabei in Betracht kommenden Größen immer etwas unzuverlässig, so sorgfältig sie auch ausgeführt wird. Daher ist mein ganzes Bestreben darauf gerichtet gewesen, diese Korrektur zu umgehen. In den meisten Fällen ist mir dies dadurch gelungen, dass ich das Kalorimeter durch Wasserumhüllungen gegen zufällige Einflüsse schützte, dass ich Platinkalorimeter von ungefähr 600 ccm Inhalt benutzte, und endlich dadurch, dass ich die Flüssigkeiten mindestens vierundzwanzig Stunden in demselben Raum wie das Kalorimeter aufbewahrte.

Wenn der Temperaturüberschuss nicht mehr als 2 bis 3 Grad beträgt, der Versuch nur 2 bis 3 Minuten dauert und die Temperatur der Umgebung unter 20° bleibt, so kann die Korrektur unterbleiben. Ausserdem ist es fast gleichgültig, ob man mit einem offenen oder mit einem geschlossenen Gefäss arbeitet.

Dies ist ein sehr wichtiges Resultat, welches den Beobachtungen einen hohen Grad von Einfachheit und Sicherheit verleiht. Selbst bei längerer Dauer des Versuchs und bei einem grösseren Temperaturüberschuss ist der Wert der Korrektur ein äusserst geringfügiger.

17. Es fragt sich nun, wie diese Korrektur in denjenigen Fällen am zweckmässigsten ausgeführt wird, in denen sie nicht unterlassen werden darf. Mit dieser Korrektur haben sich alle Physiker beschäftigt, und ich will kurz die Methoden erwähnen, deren sie sich bedient haben, bevor ich das von mir selbst befolgte Verfahren erkläre.

18. Eins der ältesten ist das sogenannte Rumford'sche Kompensationsverfahren. Dasselbe besteht darin,

dass man den Versuch mit einem Kalorimeter beginnt, welches um ebensoviel Grade unter die Temperatur der Umgebung abgekühlt ist, als es sich am Ende des Versuches über diese Temperatur erheben soll. Dies Verfahren ist jedoch in der Regel illusorisch, weil die Dauer der beiden Perioden fast niemals dieselbe ist und weil während der ganzen Dauer des Versuchs die Verdunstung einen Einfluss in demselben Sinne ausübt.

Ausserdem hat die Bezeichnung Temperatur der Umgebung keinen hinreichend bestimmten Sinn.

19. Abkühlungskonstante. Ein anderes Verfahren, welches längere Zeit von Regnault benutzt wurde, gründet sich auf das Newton'sche Gesetz, nach welchem die Abkühlungen dem Temperaturüberschuss des Kalorimeters über die Temperatur der Umgebung proportional sind. Man beobachtet daher 5 Minuten lang den Temperaturverlust des Kalorimeters für eine bestimmte Wassermenge, z. B. 500 ccm, nachdem man die Flüssigkeit auf eine Temperatur gebracht hat, welche die Temperatur der Umgebung um n Grad übersteigt, wobei als Temperatur der Umgebung diejenige angenommen wird, welche ein in einiger Entfernung aufgehängtes Thermometer anzeigt. Die beobachtete Zahl durch 5 dividiert, giebt den Verlust für eine Minute, und dieses durch n dividiert, giebt den Verlust A für einen Temperaturüberschuss von einem Grad an. Diese Grösse A wird als konstant angesehen. Angenommen nun, es sei mit demselben Kalorimeter ein Versuch mit 500 ccm Wasser ausgeführt worden; es seien $t_0, t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ die von Minute zu Minute beobachteten Temperaturen und T sei die Temperatur der Umgebung. Für eine beliebige Minute, z. B. diejenige, welche zwischen den Beobachtungen der Temperaturen t_3 und t_2 liegt, ist dann die mittlere Temperatur des Systems $\frac{t_3 + t_2}{2}$, der Temperaturüberschuss $\frac{t_3 + t_2}{2} - T$ und die Korrektion $A \left(\frac{t_3 + t_2}{2} - T \right)$.

Bildet man nun die Summe dieser Korrekturen für alle Intervalle von je einer Minute vom Anfang bis zum Ende des Versuches, so erhält man die Gesamtkorrektion, d. h. den Temperaturverlust, den das System während des

Versuches erlitten hat. Dieser Verlust muss zu der Differenz von Anfangstemperatur und Endtemperatur des Kalorimeters addiert werden.

Bei gleichförmig steigender Temperatur genügt es, das Mittel zwischen der höchsten und niedrigsten Temperatur für das betreffende Zeitintervall zu nehmen, die Temperatur der Umgebung abzuziehen und die Differenz mit der Grösse A sowie mit m , der Dauer des Zeitintervalls in

Minuten ausgedrückt, zu multiplizieren: $m A \left(\frac{t_n + t_0}{2} - T \right)$.

Die ganze Korrektur wird also mit Hilfe einer Konstanten, der sogenannten Abkühlungskonstanten ausgeführt, die ein für allemal im Laboratorium bestimmt ist und deren Kenntnis eine Verfolgung der Erscheinung vor und nach der Reaktion überflüssig macht. Allein eine in dieser Weise berechnete Korrektur entspricht in Wirklichkeit nicht genau der Erscheinung, da diese nicht ausschliesslich von dem Temperaturüberschuss des Kalorimeters über das umgebende Mittel abhängt, sondern auch von der Verdunstung und von dem Temperaturüberschuss über die Umhüllungen des Kalorimeters, deren wahre Temperatur oft von der Temperatur des umgebenden Mittels verschieden ist. Ausserdem ist diese letztere weder in den verschiedenen Regionen konstant, noch auch hinreichend bestimmt.

20. Korrektionsverfahren von Regnault und Pfaundler. Auch Regnault sah sich veranlasst, ein etwas abweichendes und genaueres Korrektionsverfahren auszubilden, nachdem er sich Jahre lang der Methode der Abkühlungskonstanten bedient hatte. Das Verfahren ist von einem seiner Schüler, Herrn Pfaundler, ausführlich veröffentlicht worden. Bei diesem Verfahren wird keine Rücksicht auf die Temperatur des umgebenden Mittels genommen, sondern man beschränkt sich darauf, die Temperaturabnahme (oder Temperaturzunahme) zu messen, welche in den dem Versuch vorhergehenden und in den auf denselben folgenden fünf Minuten beobachtet wird.

Wir nehmen nun an, der Ueberschuss Δt_n der wirklichen Temperaturänderung des Kalorimeters während einer beliebigen Minute, z. B. der n^{ten} , über die Temperaturänderung

am Anfang, Δt_0 , sei dem Ueberschuss der augenblicklichen Temperatur über die Anfangstemperatur proportional, d. h. es sei

$$\Delta t_n - \Delta t_0 = K(t_n - t_0)$$

oder

$$\frac{\Delta t_n - \Delta t_0}{t_n - t_0} = K.$$

Dann lässt sich die Temperaturabnahme (oder Temperaturzunahme) $t_n - t_0$ für die ganze Dauer des Versuchs durch eine leicht auszuführende Summierung ermitteln. Da nämlich t_n das Mittel der am Anfang und am Ende der n^{ten} Minute beobachteten Temperaturen ist, so ist K bestimmt durch die totale Aenderung, welche in den dem Versuch vorhergehenden fünf Minuten beobachtet wird, zusammen mit der totalen Aenderung, welche in den auf den Versuch folgenden fünf Minuten beobachtet wird. Bezeichnet man die erstere Aenderung, durch 5 dividiert, mit Δt_0 , die letztere, ebenfalls durch 5 dividiert, mit Δt_q , so ist

$$K = \frac{\Delta t_q - \Delta t_0}{t_q - t_0}.$$

Die Temperaturänderungen können je nach Umständen Temperaturabnahmen oder Temperaturzunahmen sein. Die Temperaturänderung in der n^{ten} Minute ist

$$\Delta t_n = \Delta t_0 + K(t_n - t_0).$$

Den gesamten Temperaturverlust erhält man, indem man die Summe dieser sämtlichen Abnahmen für die Dauer des Versuchs bildet. Für q Minuten ist dasselbe

$$q \Delta t_0 = K \sum (t_n - t_0).$$

Dies Verfahren wird heute am häufigsten angewandt. Es ist jedoch nicht ganz fehlerfrei, namentlich nicht für Versuche von langer Dauer, weil es den Einfluss der Umhüllungen, sowie einige andere Einflüsse nicht hinreichend berücksichtigt.

Der Gang der Abkühlung eines Kalorimeters lässt sich im allgemeinen nicht genau durch eine Formel ausdrücken,

in welcher nur der Temperaturüberschuss des Kalorimeters über die Umgebung vorkommt, ja er lässt sich überhaupt nicht durch eine einfache analytische Formel ausdrücken. In allen Fällen, in denen der Versuch nur einige Minuten dauert und der Temperaturüberschuss nur einige Grad beträgt, geben allerdings die verschiedenen Hypothesen, welche man den Rechnungen zu Grunde legen kann, innerhalb der Fehlergrenzen derartiger Messungen dieselben Korrektionswerte. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn der Versuch eine halbe Stunde, eine Stunde und noch länger dauert, was bei chemischen Versuchen nicht immer zu vermeiden ist. In solchen Fällen ist das folgende Verfahren genauer. Dasselbe hat vor dem vorhergehenden noch den Vorzug, dass es den Moment der Beendigung der Reaktion zu erkennen gestattet.

21. Korrektionsverfahren von Berthelot. Der Gang des Thermometers wird zuerst während einer Periode von 5 bis 10 Minuten vor Beginn des Versuchs, dann während der ganzen Dauer desselben und endlich 10 Minuten oder noch länger nach Beendigung desselben von Minute zu Minute notiert. In den meisten Fällen übersteigt die Endtemperatur die Anfangstemperatur. Um einen bestimmten Fall ins Auge zu fassen, wollen wir annehmen, dieser Ueberschuss betrage 4 Grad. Nach Beendigung des Versuchs entfernt man, ohne an dem umgebenden Mittel etwas zu ändern, die Flüssigkeit aus dem Kalorimeter, ersetzt sie sofort durch ein gleiches Volum reinen Wassers, dessen Temperatur gleich der Endtemperatur des vorausgegangenen Versuchs ist, und beobachtet zehn Minuten lang den Gang des Thermometers. Dann entfernt man einen Teil des Kalorimeterwassers und ersetzt ihn durch ein gleiches Volum Wasser von etwas niedrigerer Temperatur, so dass der Temperaturüberschuss der gesamten im Kalorimeter enthaltenen Masse über die Anfangstemperatur nicht grösser als 3 Grad ist. Man notiert wieder zehn Minuten lang den Gang des Thermometers von Minute zu Minute. Man entfernt von neuem einen Teil des Kalorimeterwassers und ersetzt ihn durch kälteres Wasser, so dass der Ueberschuss über die Anfangstemperatur nur noch 2 Grad beträgt, u. s. w.

Auf diese Weise erhält man im Laufe von 30 bis 40 Minuten alle Grössen, welche man braucht, um eine Kurve zeichnen zu können, die den wirklichen Wärmeverlust für jede Minute des ursprünglichen Versuchs und für jeden Temperaturüberschuss dieser Minute angiebt. Durch Summierung aller dieser Verluste erhält man die Abkühlungskonstante ganz unabhängig von den gewöhnlichen Hypothesen und genauer als nach irgend einem anderen Verfahren. Dieses empirische Verfahren ist bei jeder beliebigen Dauer des Versuchs anwendbar, wenn man nur unmittelbar nach dem Versuch das Kalorimeter mit der gleichen Menge reinen Wassers füllt und das Instrument bei unveränderter Beschaffenheit der Umgebung dieselben Temperaturüberschüsse, die es beim Hauptversuch durchlief, nochmals in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen lässt. Die einzige Bedingung, welche erfüllt sein muss, ist die gleichmässige Beschaffenheit der Umgebung.

22. Bei Anwendung dieses Verfahrens kann man ausserdem auch beurteilen, ob eine langsame Reaktion beendet ist und in welchem Augenblick das Ende eingetreten ist. Es ist dies derjenige Augenblick, in welchem der Gang der Abkühlung des eigentlichen Versuchssystems identisch mit demjenigen eines identischen Massensystems geworden ist, welches auf dieselbe Temperatur gebracht wurde, aber in welchem, wie z. B. in einer Masse reinen Wassers, keine Reaktion stattfindet. Das Verfahren von Regnault und Pfaundler bietet nicht die Möglichkeit einer solchen Kontrolle.

Zweiter Abschnitt.

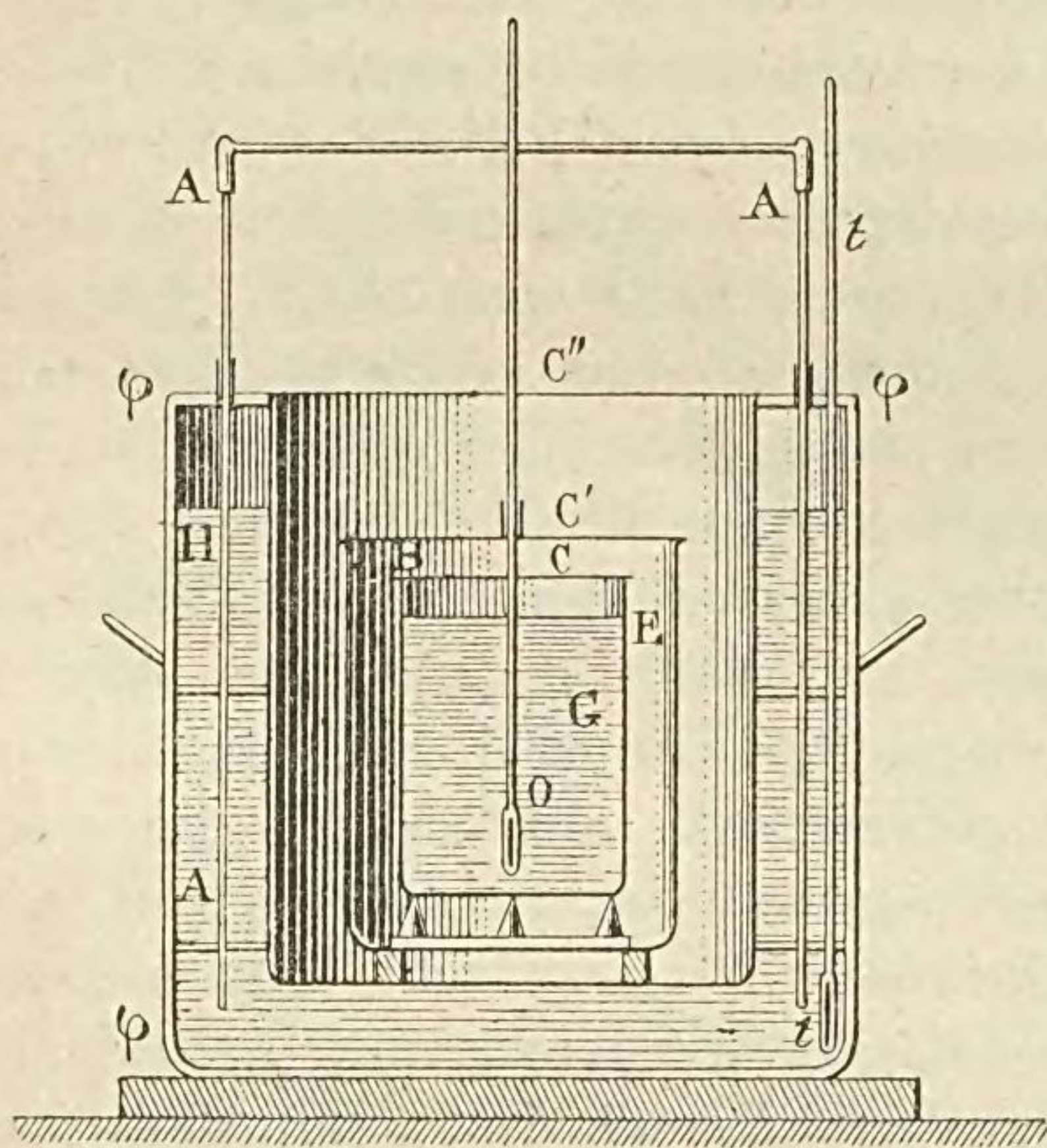
Kalorimeter.

1. Die Messung der bei einer Reaktion auftretenden Wärme geschieht in der Regel durch die Temperaturerhöhung, welche eine bestimmte Wassermenge erfährt. Daher kann jedes beliebige Gefäss, welches als Wasserbehälter dienen kann, als Kalorimeter benutzt werden. Andere

kalorimetrische Prozesse, die weniger genau sind, sollen unerwähnt bleiben.

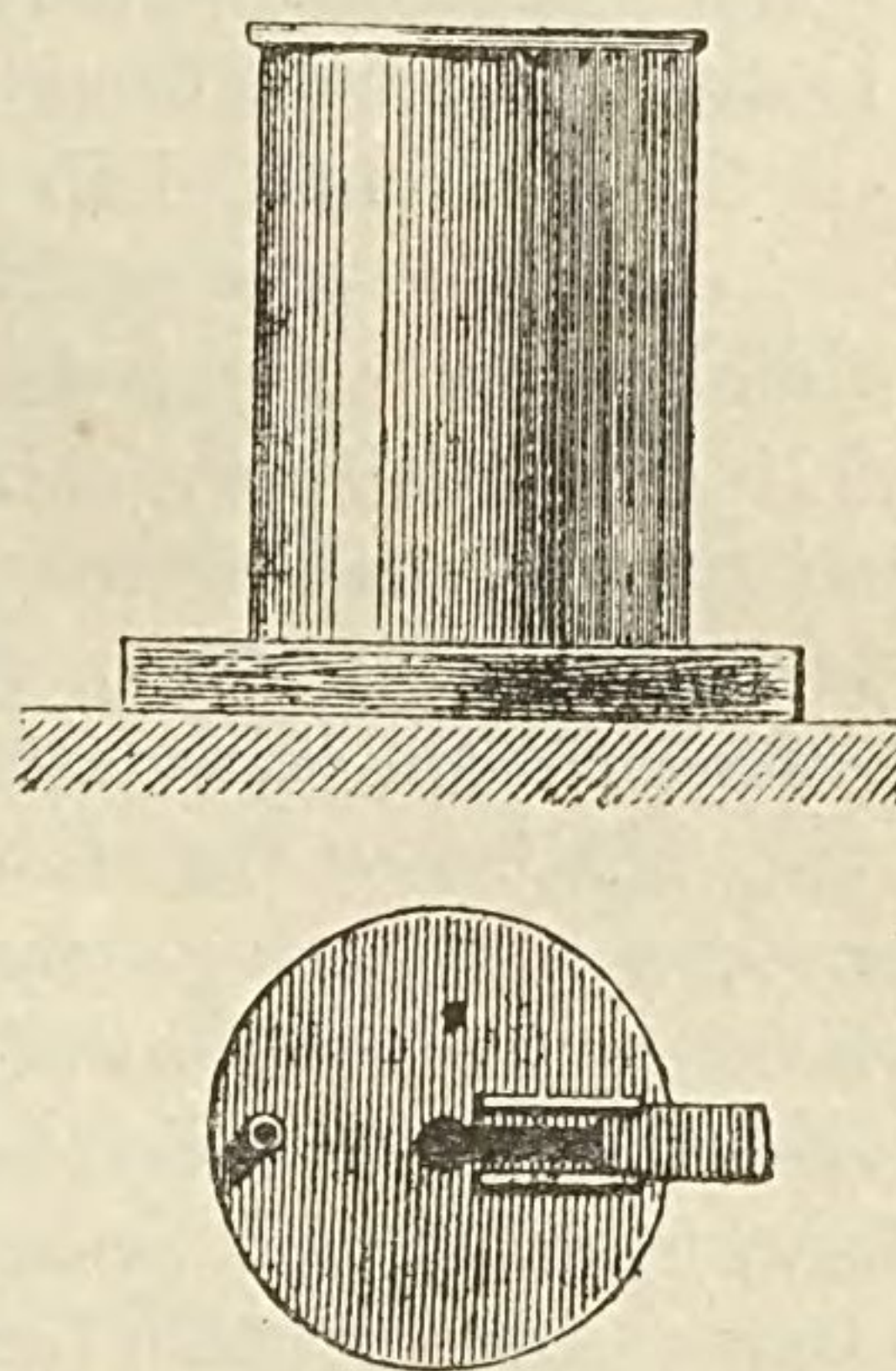
Ein Kalorimeter besteht im allgemeinen aus einem sehr dünnwandigen Gefäß aus Platin, Messing oder Glas. Es hat die Gestalt eines Cylinders oder einer Flasche mit plattem Boden und ist mit verschiedenen Nebenapparaten, namentlich Umhüllungen und Rührvorrichtungen, versehen.

Fig. 1.



Kalorimeter mit seinen Umhüllungen.

Fig. 2.



Eigentliches Kalorimeter.

2. Platinkalorimeter, Zunächst sollen diese verschiedenen Gegenstände beschrieben werden.

Bei den meisten Versuchen benutzt man ein cylindrisches Platingefäß von 650 ccm Inhalt. Dasselbe hat eine Höhe von 120 Millimeter und einen Durchmesser von 85 Millimeter. Das Gewicht hängt von der Wandstärke ab. Eins der von mir benutzten Kalorimeter wiegt z. B. 63.43 g und kann durch einen Deckel aus demselben Metall verschlossen werden, in welchem sich verschiedene Löcher befinden, die zur Aufnahme des Thermometers, des Rührers, u. s. w. dienen. Bei den meisten Versuchen ist jedoch die Benutzung des Deckels überflüssig.

Den Wasserwert des Kalorimeters, d. h. diejenige

Wassermenge, durch welche es in den Rechnungen ersetzt werden kann, erhält man, indem man das Gewicht desselben mit der spezifischen Wärme des Platins (0.0324) multipliziert. Das erwähnte Kalorimeter hat einen Wasserwert von 2.055 g.

Der Wasserwert des Thermometers betrug 1.2 bis 1.6 g, und für alle Versuche von kurzer Dauer genügte das Thermometer, um die Flüssigkeiten umzurühren. Der Wasserwert des Kalorimeters samt dem Thermometer betrug daher ein zweihunderstel der Wassermasse (ungefähr 600 ccm), in welcher sich die Reaktionswärme entwickelt. Dieser Umstand ist für die Genauigkeit der Versuche ausserordentlich günstig.

3. Für gewisse Messungen kann man auch grössere Kalorimeter von 1 bis 2 Liter, oder auch kleinere von 200 ccm, 140 ccm, 50 ccm benutzen. Je grösser die Instrumente sind, desto genauer sind die Messungen. Allein je grösser sie sind, desto grössere Mengen von Substanz erfordern sie, was störend ist, wenn es sich um seltenes und kostbares Material handelt. Die kleinen Kalorimeter, welche für geringe Gewichtsmengen vorteilhafter sind, erfordern andererseits eine umständlichere Korrektur der Abkühlung, die bei Kalorimetern von einem halben Liter und mehr Inhalt vernachlässigt werden kann, sobald die Dauer eines gewöhnlichen Versuchs (1 bis 2 Minuten) und ein Temperaturüberschuss von 2 Grad nicht überschritten wird. Am bequemsten für den Gebrauch ist ein Instrument von 600 ccm Inhalt.

4. Für die Anfertigung von Kalorimetern verdient das Platin den Vorzug vor anderen Metallen wegen seiner geringen spezifischen Wärme (0.0324), wegen seines guten Wärmeleitungsvermögens, was einen schnellen Ausgleich der Temperatur bewirkt, endlich durch seine Farbe und Politurfähigkeit, vermöge deren es ein sehr grosses Reflexionsvermögen und daher ein sehr geringes Absorptionsvermögen besitzt, ein Umstand, durch den die Aufnahme und Abgabe von Wärme durch Strahlung möglichst vermieden wird. Dazu kommt noch, dass es von sauren und von alkalischen Flüssigkeiten, von Salpetersäure, Flusssäure, überhaupt von den meisten chemischen Reagentien nicht angegriffen wird.

5. **Messingkalorimeter.** Sie sind billiger als die Platinkalorimeter, allein sie besitzen die dreifache spezifische Wärme und sind nur für reines Wasser und andere neutrale Flüssigkeiten brauchbar.

Diese Kalorimeter sind jedoch anwendbar, wenn die Reaktion in einem besonderen, in das Kalorimeter eingesetzten Gefäß ausgeführt wird, z. B. bei der Messung von Verbrennungswärmen, bei der Bestimmung von Verdampfungswärmen und spezifischen Wärmen, u. s. w. — Den Wasserwert eines Messingkalorimeters erhält man, indem man das Gewicht desselben mit 0.095, der spezifischen Wärme des Messings, multipliziert.

6. **Glaskalorimeter.** Man bedient sich derselben nur, wenn Reagentien zur Anwendung kommen, die wie Chlor, Brom, Königswasser alle Metalle angreifen.

Man benutzt in solchen Fällen entweder Cylinder von derselben Form wie die Platinkalorimeter (Bechergläser) oder vollständig geschlossene Flaschen, die sogleich näher beschrieben werden sollen.

Die spezifische Wärme des gewöhnlichen Glases ist 0.195, das Sechsfache der spezifischen Wärme des Platins. Ausserdem sind die in einem Glasgefäß eingeschlossenen Substanzen wegen der Durchsichtigkeit des Glases in viel höherem Grade dem Einfluss der Wärmestrahlung ausgesetzt.

Geschlossene Kalorimeter.

7. Es giebt Reaktionen, die in einem vollkommen geschlossenen Kalorimeter ausgeführt werden müssen, indem die Anwendung eines einfachen Deckels nicht genügt. Dies ist der Fall, wenn man sehr flüchtige Flüssigkeiten (Aether) oder Gase in Wasser löst, die nur in geringer Menge löslich sind (Chlor, Kohlensäure), oder die durch die Reagentien langsam angegriffen werden (Ozon), oder auch, wenn man mit Lösungen operiert, die in Berührung mit der Luft eine Oxydation oder eine sonstige Veränderung erleiden.

8. **Flasche.** Um eine sehr flüchtige Flüssigkeit in

Wasser zu lösen, kann man als Kalorimeter eine gut verkorkte, dünnwandige Flasche von bekanntem Gewicht benutzen. Man füllt sie fast vollständig mit Wasser und stellt sie in die gewöhnlichen Umhüllungen. Man entfernt den Stopfen und bestimmt die Temperatur des Wassers vermittelst des kalorimetrischen Thermometers. Dann entfernt man das Thermometer und führt in die Flasche eine dünnwandige Glaskugel ein, die ein bekanntes Gewicht der Flüssigkeit enthält. Man schliesst die Flasche, zerbricht die Glaskugel durch eine heftige Erschütterung der Flasche, nötigenfalls unter Anwendung von Metallkügelchen. Um die Flasche zu erschüttern, ergreift man sie mit einem starken Halter, dessen Backen mit Leder belegt sind. Man schüttelt noch einige Sekunden, damit sich die Flüssigkeit vollständig löst, und bringt die Flasche sofort wieder in die Umhüllungen. Nach Verlauf einer Minute öffnet man sie wieder und bestimmt von neuem die Temperatur der Flüssigkeit.

Die Korrektur wird in der Weise ausgeführt, dass man denselben Versuch unter genauer Beobachtung der Dauer der einzelnen Operationen sowie der Zwischenzeiten zwischen denselben nochmals ausführt, mit dem einzigen Unterschied, dass man die Glaskugel mit reinem Wasser füllt. Bei einiger Uebung findet man leicht die Bedingungen, unter denen diese Korrekturen äusserst geringfügig sind. Die Aufsuchung dieser Bedingungen muss immer der Hauptoperation vorausgehen.

Man ermittelt zunächst durch einige Vorversuche, welches Gewicht der Flüssigkeit mit dem Wasser gemischt werden muss, damit die Temperaturerhöhung 2 bis 3 Grad nicht übersteigt. Ausserdem muss sich die Berührung der Flüssigkeit mit dem Wasser zur Vermeidung lokaler Wirkungen sofort über eine hinreichend grosse Oberfläche erstrecken. Endlich darf die Reaktion nicht mit Gasentwicklung verbunden sein.

9. Kalorimetrische Flasche. Dieser Apparat ist einer allgemeineren Anwendung fähig, als die gewöhnliche Flasche. Sie wird zur Absorption wenig löslicher Gase sowie bei Reaktionen von Körpern benutzt, die sich in Berührung mit der Luft verändern oder die leicht Verluste erleiden. Sie

gestattet nicht nur die Messung der erzeugten Wärme, sondern auch eine genaue Bestimmung des Gewichts der in der Flasche absorbierten oder aus derselben entwichenen Gase.

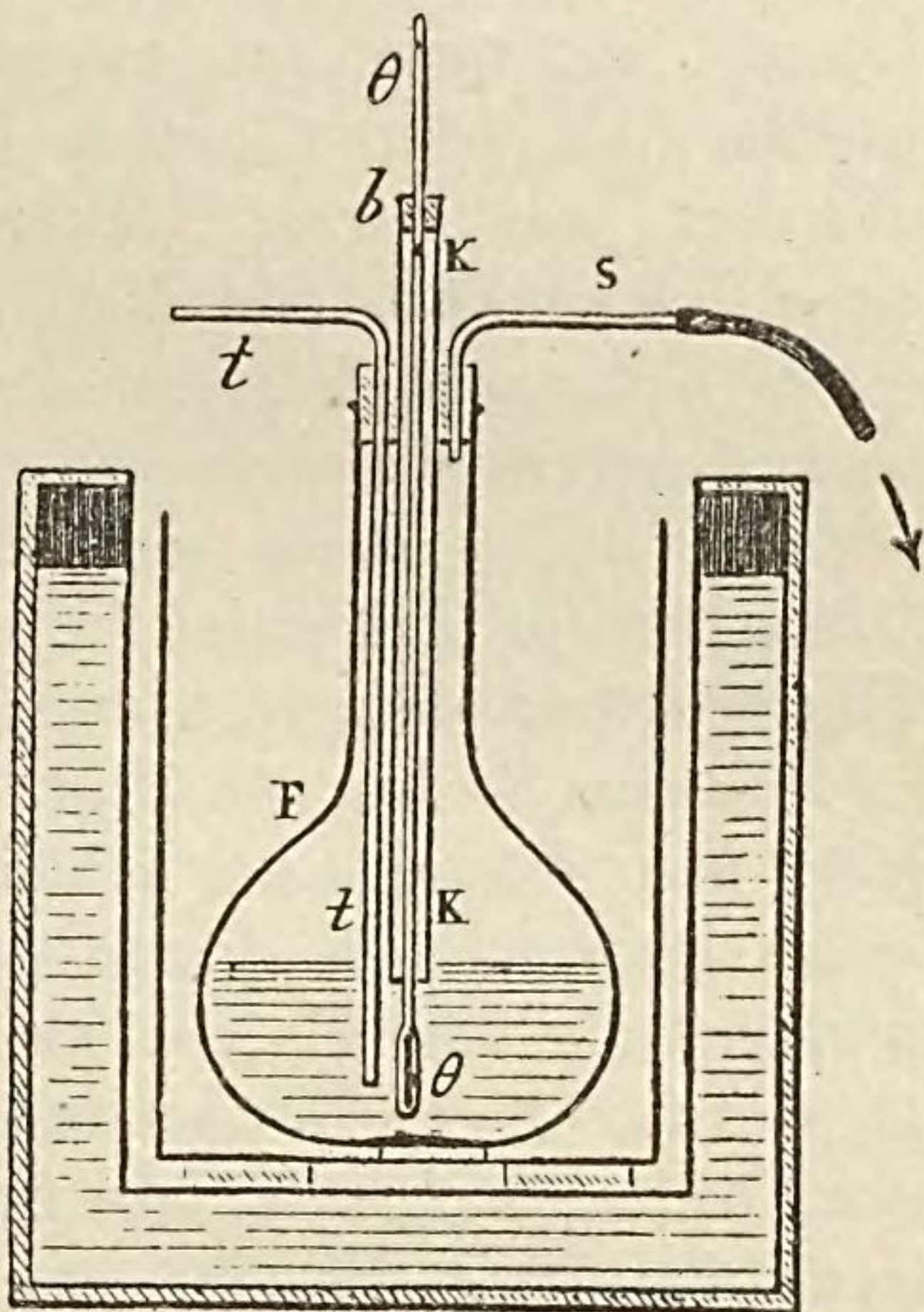
Die kalorimetrische Flasche ist eine Glasflasche von ungefähr dreiviertel Liter Inhalt, die mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist.

Eine dieser Durchbohrungen dient zur Aufnahme des Gaszuleitungsrohrs t , die zweite zur Aufnahme des Rohrs s , welches mit anderen Röhren verbunden ist und durch welches die in der Flasche sich entwickelnden oder nicht absorbierten Gase entweichen. Die dritte Durchbohrung endlich nimmt das weite Rohr K auf, welches einige Millimeter tief in die Flüssigkeit eintaucht, ebenso wie das Gefäß des kalorimetrischen Thermometers, welches in dem oberen Teil des Rohrs K durch einen konischen Kautschukstopfen festgehalten wird, aber so, dass man es bequem verschieben kann.

Nachdem man die Flasche zusammengesetzt und gewogen hat, bringt man 500 bis 600 ccm Wasser oder eine geeignete Lösung in dieselbe, stellt sie dann in die Kalorimeterumhüllung und schreitet zur Ausführung des Versuchs.

Das absorbierte Gas kann nach Beendigung des Versuchs auf analytischem Wege bestimmt oder gewogen werden. Im ersteren Fall, in welchem das Gas in der Flüssigkeit seine Spannung vollständig verloren haben muss, verdünnt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, z. B. ein Liter. Dann nimmt man einen Teil derselben und bestimmt in diesem durch geeignete Operationen die Menge des gelösten Gases. Zieht man es vor, das absorbierte Gas

Fig. 3.



Kalorimetrische Flasche.

zu wägen, so muss man vor dem Versuch das Gewicht der Flasche samt den Nebenapparaten mittelst einer Wage bestimmen, die ein Kilogramm auf ein halbes Milligramm genau zu wägen gestattet. Während der Wägung sind die Röhren t und s durch kleine Quetschhähne verschlossen. Zur Herstellung des Gleichgewichts bedient man sich ausserdem einer leeren Flasche von demselben Glas wie die Kalorimeterflasche, welche annähernd dasselbe Volum und dieselbe Oberfläche hat wie diese.

Nach Beendigung des Versuchs wiederholt man die Wägung, nachdem man zuvor das im Hals der Flasche befindliche Gas durch einen Luftstrom oder einen Stickstoffstrom von kurzer Dauer ausgetrieben hat, um eine Korrektur wegen der Veränderung des Gewichts der in diesem Teil der Flasche enthaltenen Gase zu umgehen. Diese Austreibung muss in wenigen Sekunden ausgeführt werden, und es muss sorgfältig vermieden werden, durch Berührung des Luftzuleitungsrohrs mit der Flüssigkeit die geringste Spur derselben hinwegzuführen.

Während der Ausführung des Versuchs ist es oft nötig, die Flasche zu schütteln, was mit einer starken Korkzange geschehen kann. Besser ist es jedoch, im Voraus um den Hals der Flasche zwei mit der Raspel bearbeitete und durch einen Kupferdraht verbundene Korkplatten zu legen, die eine Art halbgeöffnete Zange bilden, mittelst deren man die Flasche am Hals ergreifen und kräftig schütteln kann, ohne sie mit den Fingern zu berühren.

Der Wasserwert der Flasche wird aus ihrem Gewicht und der spezifischen Wärme des Glases berechnet. Von den Glasröhren werden nur die eingetauchten Teile berücksichtigt, deren Gewicht sich leicht aus ihrer Länge sowie aus der Länge und dem Gewicht der ganzen Röhren berechnen lässt.

Die Ablesung des Thermometers erfordert einige Übung. In allen Fällen muss das Quecksilbergefass vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht sein. Die Ablesung bietet keine Schwierigkeit, wenn die Spitze des Quecksilberfadens aus der Flasche hervorragt. Auch wenn sie sich im Innern der Flasche befindet, ist die Ablesung leicht, ausgenommen

wenn sie durch den Stopfen verdeckt wird. In diesem Fall muss man durch Verschieben des Thermometers die Spitze des Quecksilberfadens sichtbar zu machen suchen, was in den meisten Fällen leicht gelingt.

10. Umhüllungen des Kalorimeters. Die von mir benutzten Umhüllungen des Kalorimeters zeigen die folgende Anordnung (s. Fig. 1 auf S. 25).

Das Kalorimeter ruht auf drei Korkspitzen, die auf einem kleinen Holzdreieck befestigt sind; beides zusammen steht in einem sehr dünnwandigen kupfernen Cylinder, dessen Innenseite mit poliertem Silber belegt ist, um die Wärmestrahlung auf ein möglichst geringes Mass zurückzuführen.

Diese erste Umhüllung ruht auf einem Strohring im Innern eines cylindrischen Wassermantels (zweite Umhüllung) aus Weissblech oder Kupferblech, der je nach den Dimensionen des Kalorimeters mit 10 bis 40 Liter Wasser gefüllt wird. Der Boden ist ebenfalls doppelwandig und mit Wasser gefüllt. Dieser Wassermantel ist mit einem geeigneten Rührer und einem besonderen Thermometer versehen. Der Blechcylinder endlich ist auf seiner gesamten äusseren Oberfläche mit einem dichten Filz bedeckt, der ihn gegen den Einfluss des Beobachters schützt. Der ganze Apparat steht auf einer Holzplatte.

11. Die Anwendung eines Wassermantels ist sehr wesentlich, um das Instrument vor den wechselnden Einflüssen der Wärmestrahlung der umgebenden Körper zu schützen und um es während der ganzen Dauer eines Versuchs unter möglichst gleichen Bedingungen zu halten. Er schützt das Kalorimeter vollständig vor dem Einfluss, der durch die Nähe des Beobachters ausgeübt wird, und macht auch für alle Versuche, die nur zwei bis drei Minuten dauern und bei denen der Temperaturüberschuss des Kalorimeters über die Umgebung nicht mehr als 2 Grad beträgt, eine Korrektion wegen der Abkühlung entbehrlich. Eine einfache Umhüllung, bestehend aus einem dünnwandigen Metallgefäss, ist nicht in gleichem Masse wirksam.

12. Man wird bemerken, dass die beiden Umhüllungen unter einander und vom Kalorimeter nur durch Luft-

schichten getrennt sind. Luft ist in der That der schlechteste Wärmeleiter. Die Schutzmittel wie Schwanenpelz, Baumwolle u. dgl., welche man früher benutzte, geben weniger gute Resultate, weil sie das regelmässige Spiel der Strahlung hemmen und weil sie durch Berührung und vermöge ihrer Masse dem Kalorimeter viel mehr Wärme entziehen, als eine einfache Luftschicht zwischen den beiden Umhüllungen.

13. Das Ganze wird im voraus in einem grossen Zimmer aufgestellt, welches möglichst gegen die Sonne geschützt ist. In dieses Zimmer bringt man auch mehrere Tage im voraus alle Flüssigkeiten, alle festen Körper und alle Instrumente, welche bei den Versuchen gebraucht werden. Diese Vorsichtsmassregeln sind für die Genauigkeit der Versuche äusserst nützlich, da sie einen vollständigen Temperatúrausgleich zwischen den verschiedenen Gegenständen und der Umgebung sichern.

Wenn man so verfährt, ändert sich die Temperatur des Wassermantels während der Dauer eines Versuchs nicht merklich. Dieselbe Umhüllung dient für die kalorimetrische Flasche, die auf eine Korkplatte gestellt wird. Nur ist man wegen der Dimensionen der Flasche zuweilen genötigt, die mittlere versilberte Umhüllung wegzulassen.

14. **Rührvorrichtungen.** Das Kalorimeterwasser muss in ununterbrochener Bewegung gehalten werden, damit alle Teile desselben eine gleichförmige Temperatur haben. Als Rührapparat dient entweder das Thermometer selbst oder ein Glas- oder ein Metallstab, der an dem einen Ende mit ringförmig angeordneten kleinen Schaufeln versehen ist. Allein die abwechselnde Bewegung in der Richtung von unten nach oben vermischt die Wasserschichten nicht gut und setzt die Flüssigkeit dem Verdampfen aus.

15. **Berthelot'scher Quirl.** Ich habe einen neuen Rührer erdacht, dem diese Mängel nicht anhaften und der den Vorteil hat, dass er alle Wasserschichten bei einem geringen Kraftaufwand vollständig mischt, ohne das Verdampfen der Flüssigkeit zu beschleunigen. Dieses Instrument (Fig. 4) besteht aus vier sehr dünnen schraubenförmigen Lamellen A, A', A'', A''' , die gegen die Vertikale

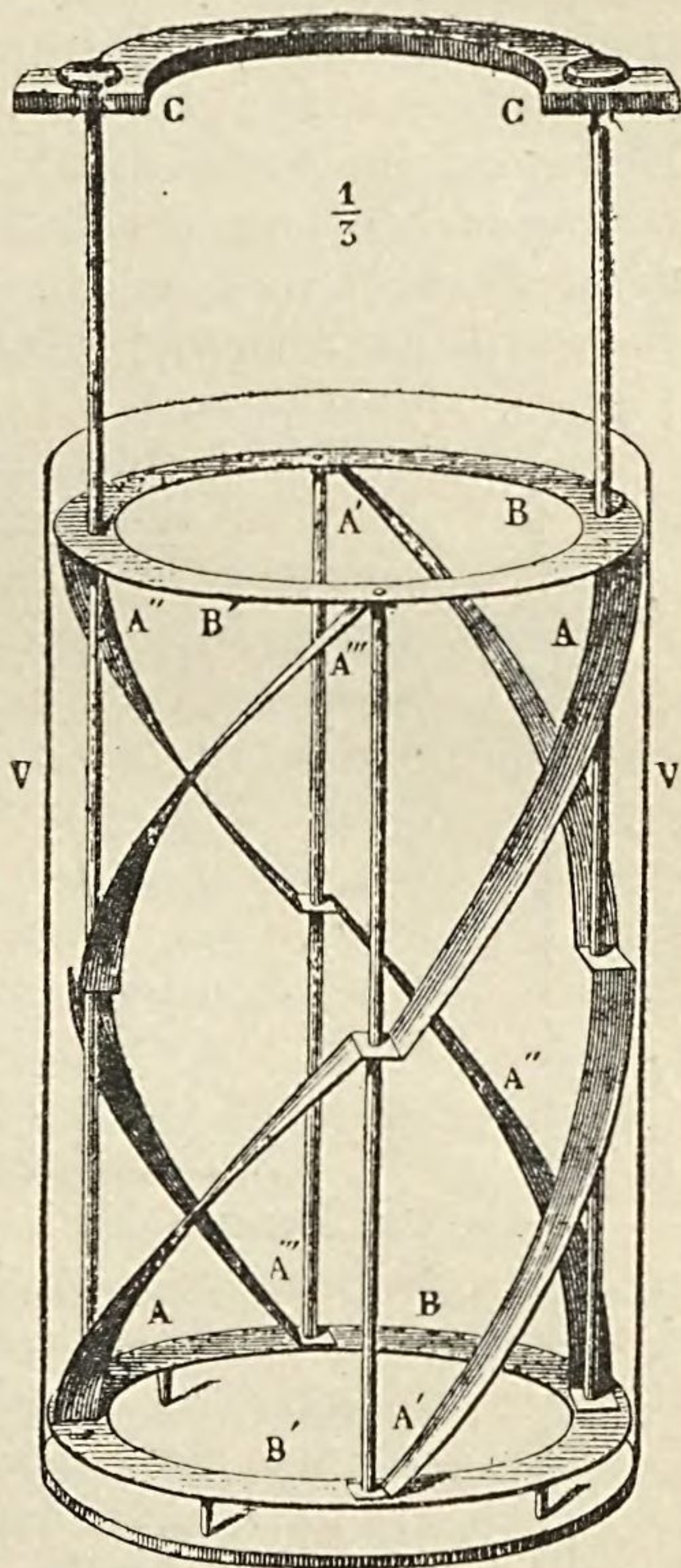
um ungefähr 45° geneigt sind und auf der Mantelfläche des als Kalorimeter dienenden Cylinders senkrecht stehen. Sie sind durch zwei horizontale Ringe B, B' und vier starke senkrechte Stäbe verbunden. Das Ganze wird je nach Bedarf aus Platin oder Messing angefertigt. Die ungefähr 10 mm breiten Lamellen und die Ringe von demselben Durchmesser umschliessen einen cylindrischen Hohlraum, während sie selbst von dem als Kalorimeter dienenden cylindrischen Gefäss $V V$ umschlossen und fast berührt werden.

Zwei von den vertikalen Stäben ragen ungefähr 15 Centimeter aus dem Kalorimeter hervor und sind an ihrem oberen Ende durch einen hölzernen Halbring CC von geeigneten Dimensionen verbunden. Die ganze Vorrichtung ruht auf vier in den unteren Ring eingesetzten Füßen von einigen Millimetern Höhe.

Der Rührer wird in das Kalorimeter gestellt, und der cylindrische Hohlraum, der von dem Rührer umschlossen wird, dient zur Aufnahme des Thermometers und sonstiger Apparate.

Um diesen Rührer zu gebrauchen, ergreift man mit der Hand oder einer mechanischen Vorrichtung (Uhrwerk, hydraulischer oder elektromagnetischer Motor u. s. w.) den hölzernen Halbring, hebt den Rührer einige Millimeter und erteilt ihm eine horizontale Drehbewegung um seine vertikale

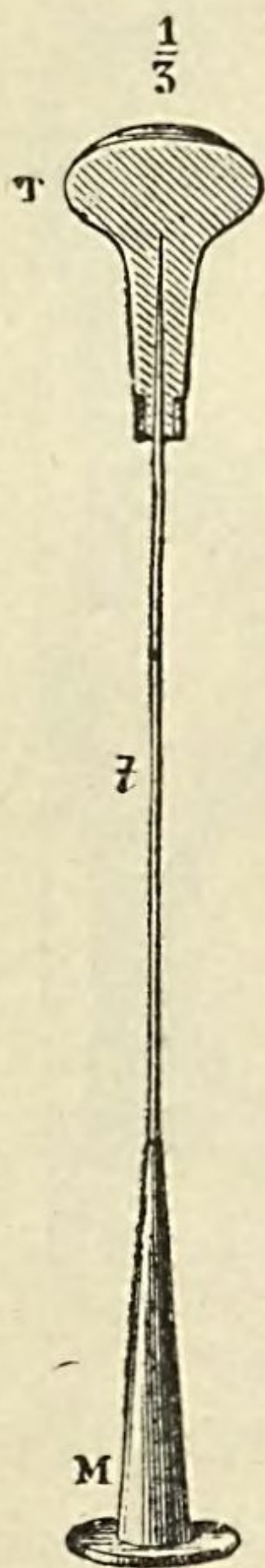
Fig. 4.



Berthelot'scher Quirl.

Axe. Diese Bewegung ist alternierend und umfasst einen Winkel von 30° bis 35° . Durch den Stoss, den die schraubenförmigen Lamellen gegen das Wasser ausüben, wird dieses gleichzeitig in allen Höhen gegen die Mitte hin getrieben. Auf diese Weise erzielt man selbst mit geringem Kraftaufwand und durch eine verhältnismässig langsame Bewegung in überraschend kurzer Zeit eine äusserst vollkommene Mischung der Wasserschichten. Da dieser Rührer nicht fortwährend aus dem Wasser gehoben wird wie die in vertikaler Richtung bewegten, so sind bei seinem Ge-

Fig. 5. brauche auch die Fehler vermieden, die eine erhebliche Verdunstung des Wassers im Gefolge hat.



16. **Quetscher.** Bei manchen Versuchen kommt es vor, dass man im Kalorimeter Gegenstände mit erheblichem Kraftaufwand zerstoßen muss, z. B. Salze, die gelöst werden sollen, oder Glaskugeln, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, u. dgl. Dies geschieht mittelst eines Quetschers von der in Fig. 5 abgebildeten Gestalt. Derselbe besteht aus einem kleinen Platinstößel, der an dem einen Ende eines langen Stiels aus demselben Metall befestigt ist. Am andern Ende ist der Stiel mit einem hölzernen Handgriff versehen.

17. **Gewichts- und Volumbestimmung.** Die Mengen der in die Kalorimeter einzuführenden Substanzen kann dem Gewicht oder dem Volum nach bestimmt werden. Ueber die ersteren Bestimmungen brauche ich nichts zu sagen, da sie zu den dem Chemiker geläufigen Operationen gehören. Für die Volumbestimmungen sind gewisse Kunstgriffe zu empfehlen. Die Messungen können mit enghalsigen Massflaschen ausgeführt werden, deren Volum durch eine Marke am Hals angegeben ist. Man stellt Gruppen solcher Flaschen zusammen, deren Glieder Vielfache von einander

Quetscher.

sind und die eine grosse Anzahl verwendbarer Volume umfassen, z. B. 2000, 1000, 500, 250 und 125 ccm,

1200, 600, 300, 150 und 75 ccm,

800, 400, 200, 100 und 50 ccm.

Die Flaschen müssen sehr genau geaicht sein. Es ist unerlässlich, dass man selbst die Volume der Flaschen, die man benutzen will, genau durch Wägung ermittelt. Man wägt zu diesem Zwecke die Flasche erst leer und dann bis zur Marke mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt, mit Berücksichtigung des Gewichtsverlustes in der Luft und der genauen Dichtigkeit des Wassers. So muss z. B. eine Flasche, die auf ein Liter bei 15° geaicht ist, 998.084 g reines Wasser enthalten, wenn die Wägung mit Messinggewichten ausgeführt wird, während die Temperatur der Luft und des Wassers 15° ist. Dies ist das sogenannte scheinbare Gewicht eines Liters Wasser bei 15° . Bei 4° würde dasselbe 998.876 g sein.

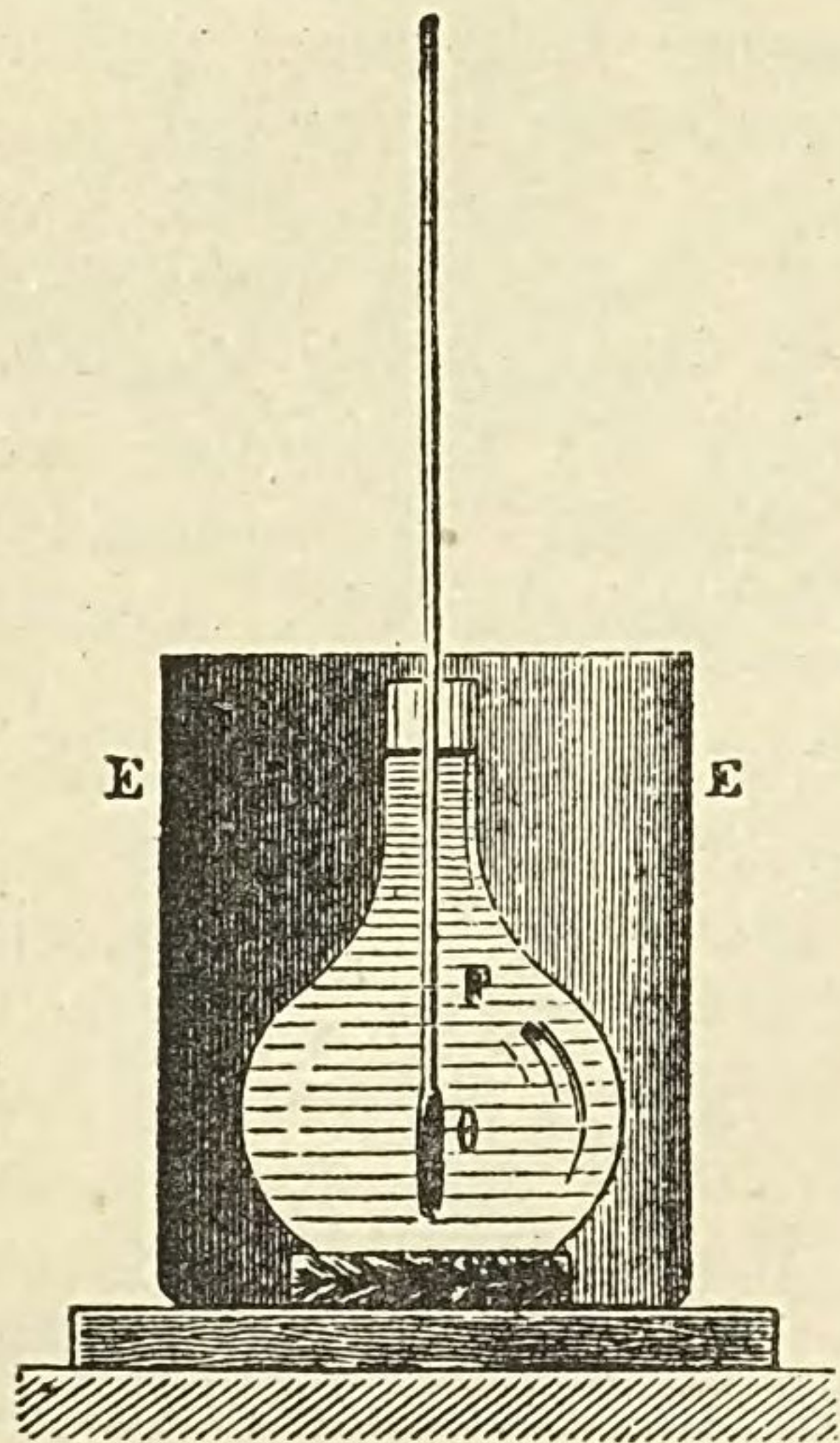
Die so erhaltenen Zahlen geben genau das Volum der Flasche an, welches etwas grösser ist, als das Volum der ausgegossenen Flüssigkeit, wenn man diese in das Kalorimeter giesst, da an der Gefässwand etwas von der Flüssigkeit hängen bleibt. Um eine möglichst grosse Genauigkeit bei derartigen Versuchen zu erzielen, wägt man die Flasche mit Wasser gefüllt, giesst das Wasser aus, lässt einen Augenblick abtropfen und wägt von neuem. Man erhält so genau das Gewicht und folglich das Volum der ausgegossenen Flüssigkeit. Der Unterschied zwischen diesem Volum und dem Volum der Flasche erreicht bei Wasser und den meisten verdünnten wässerigen Lösungen nicht ein Tausendstel.

18. Flaschen für die zu mischenden Flüssigkeiten.

Die Flaschen, welche zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmt sind, deren Temperatur man bestimmt (Fig. 6), erfordern einige besondere Vorsichtsmassregeln. Sie müssen sehr dünnwandig sein und das Quecksilbergefass des Thermometers vollständig in den bauchigen Teil aufnehmen. Sehr wesentlich ist ferner, dass der Hals der Flasche sehr kurz und der Aichstrich nur wenig oberhalb des Ursprungs des Halses angebracht ist, damit die Flüssigkeit fast ganz in dem Bauch der Flasche enthalten ist, während man die Temperatur derselben ermittelt. Diese Vorsichtsmassregel ist deshalb notwendig, weil die Flüssigkeit in einem langen Flaschenhals nicht die Temperatur der Flüssigkeit in dem Bauch der Flasche beibehält.

Noch auffallender ist eine solche Verschiedenheit der Temperatur in den verschiedenen Schichten einer Flüssigkeit,

Fig. 6.



Flasche mit der zu mischenden Flüssigkeit.

die in einem hohen Masscylinder oder in einer Bürette enthalten ist. Daher muss bei genauen kalorimetrischen Versuchen der Gebrauch derartiger Massgefäße durchaus vermieden werden. Auch dürfen die Flüssigkeiten während des Ausfließens nicht mit Hähnen und seitlichen Röhren wie diejenigen an den Büretten in momentane Berührung kommen, da durch eine solche Berührung die Temperatur der Flüssigkeiten erheblich verändert wird.

19. Zum Schluss noch einige Worte über die Zuverlässigkeit der Versuche und die Fehlergrenzen.

Der Grad der Zuverlässigkeit jeder einzelnen Beobachtung hängt von der Menge der angewandten Substanz ab.

Bei einem Kalorimeter, welches 500 bis 600 ccm Wasser fasst, und bei einer Genauigkeit der Thermometerablesung bis auf einen zweihundertstel Grad beträgt der mögliche Fehler für jede einzelne Messung 2.5 bis 3 Kalorien.

Bei Versuchen, die mit einem Kalorimeter von 2 Liter Inhalt ausgeführt werden, lässt sich eine Genauigkeit von $\frac{1}{500}$ Grad erreichen. In diesem Falle bilden ungefähr 4 Kalorien die Fehlergrenze.

Wenn diese Messungen mit Flüssigkeiten ausgeführt werden, die ein Aequivalent der betreffenden Substanz in zwei Liter Wasser gelöst enthalten, und wenn gleiche Volume von je 300 ccm mit einander gemischt werden, so erreicht der mögliche Fehler für jede einzelne Beobachtung,

auf das Aequivalentgewicht bezogen, den Betrag von ungefähr $3 \times \frac{20}{3}$, d. h. von 20 Kalorien.

Dieser Grad der Genauigkeit wird notwendigerweise um so geringer, je beträchtlicher die Verdünnung wird.

Die Versuche müssen nicht nur dadurch kontrolliert werden, dass man jeden einzelnen mehrmals wiederholt, was unerlässlich ist, sondern namentlich auch dadurch, dass man den kalorimetrischen Wert jeder Reaktion durch mehrere Reihen von verschiedenen Umwandlungen bestimmt, die unter einander durch Gleichungen vom ersten Grad verbunden sind. Es ist leicht, eine Menge solcher Kontrollmethoden zu entwerfen, und man hat in der chemischen Kalorimetrie umfangreiche Anwendung von derselben gemacht. Man darf jedoch andererseits nicht vergessen, dass diese Kontrollversuche nur für solche Umwandlungen brauchbar sind, deren Anfangszustand und Endzustand in der Reihe der Kontrollversuche genau bestimmt und identisch gemacht sind, eine Bedingung, auf welche die älteren Beobachter nicht immer genügende Rücksicht genommen haben.

Dritter Teil.

Die thermochemischen Operationen.

Im folgenden soll eine eingehende Beschreibung der thermochemischen Operationen gegeben werden, und zwar sollen als Typen der verschiedenen Operationen die folgenden dienen:

1. Mischung zweier Flüssigkeiten; Neutralisationswärme.
2. Lösung eines festen Körpers, z. B. eines Salzes.
3. Lösung eines sehr löslichen Gases im Platinkalorimeter; Lösung eines wenig löslichen Salzes in der kalorimetrischen Flasche.
4. Bestimmung der spezifischen Wärme einer Flüssigkeit.
5. Bestimmung der spezifischen Wärme eines festen Körpers.
6. Schmelzwärme.
7. Verdampfungswärme.
8. Verbrennungswärme.

I. Mischung zweier Flüssigkeiten; Neutralisationswärme.

1. Als Beispiel mag die Bildung des Kaliumsulfats durch Neutralisation der Säure mit Kaliumhydroxyd dienen.

Man bereitet zunächst titrierte Schwefelsäure, die ein halbes Äquivalent (24.5 g) H_2SO_4 im Liter enthält, so dass ein Molekül (98 g) in 4 Litern enthalten ist.

Die Titrierung der Säure geschieht durch Wägen des Niederschlags von Bariumsulfat, den man aus 50 ccm erhält, die bei einer Temperatur von annähernd 15° gemessen sind.

Zu diesem Zwecke bereite man zunächst zehn Liter einer Lösung von annähernd richtigem Gehalt und bestimme den genauen Titre derselben. Angenommen, der Titre sei 24.0 g statt 24.5 g, d. h. es fehlten an den zehn Litern 5 Gramm. Man wägt 10 g reine Schwefelsäure ab und verdünnt sie auf 100 ccm. Von dieser Lösung nimmt man 50 ccm und setzt sie den 10 Litern von zu geringem Titre zu.

Man mischt und titriert von neuem mit Bariumsulfat. Diesmal muss der Titre ungefähr bis auf ein Tausendstel richtig sein. Um ihn vollkommen richtig zu machen, fügt man vermittelt einer in zehntel Kubikcentimeter geteilten Pipette entweder 1 bis 2 ccm Wasser oder die richtige Menge (zwischen 1 und 2 ccm) der stärkeren Säure zu, je nachdem der Titre der Flüssigkeit zu hoch oder zu niedrig ist. Diese so titrierte Säure wollen wir als Normalsäure bezeichnen.

2. Vermittelst dieser Säure stellt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd, KOH , dar, welche der Säure genau äquivalent ist, so dass sich gleiche Volume beider Flüssigkeiten gegenseitig neutralisieren.

3. **Äquivalent und Molekulargewicht.** Alle in der Kalorimetrie benutzten Normalflüssigkeiten sind im allgemeinen Lösungen, die im Liter ein halbes Äquivalent einer Säure, einer Base oder eines Salzes enthalten. Das Äquivalent entspricht der Definition gemäss dem Molekulargewicht bei den einwertigen Körpern und deren Derivaten, z. B. Chlorwasserstoffsäure, HCl , Kaliumchlorid, KCl , Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Alkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, u. s. w.; dagegen entspricht das Äquivalent nur dem halben Molekulargewicht bei den zweiwertigen Körpern und deren Derivaten, z. B. Schwefelsäure, H_2SO_4 , Kaliumsulfat, K_2SO_4 , Magnesiumsulfat, MgSO_4 .

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, u. s. w., oder nur dem dritten Teil des Molekulargewichts bei den dreiwertigen Körpern, z. B. Phosphorsäure, H_3PO_4 , Glycerin, $C_3H_8O_3$, u. s. w.

4. Die Messung der Neutralisationswärme von Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd wird in folgender Weise ausgeführt. Die beiden Flüssigkeiten müssen in ähnlichen und neben einander stehenden Gefässen zwei bis drei Tage in einem grossen Zimmer aufbewahrt werden, in welchem eine fast konstante Temperatur herrscht. Für die Genauigkeit der Messungen ist es sehr wesentlich, dass die beiden Flüssigkeiten genau dieselbe Temperatur haben.

Man nimmt ein Platinkalorimeter von ungefähr 650 ccm Inhalt, stellt es in eine versilberte Umhüllung, die selbst von einem grossen Wassermantel umhüllt wird (S. 25).

Dann füllt man eine Flasche von 300 ccm Inhalt bis zur Marke mit Schwefelsäure, so dass der Meniskus den Strich genau berührt, und giesst den Inhalt langsam unter Vermeidung eines Verlustes in das Kalorimeter. Nachdem die Flüssigkeit ausgelaufen ist, richtet man die Flasche wieder einen Augenblick auf, damit sich die an der Gefässwand haftende Flüssigkeit im unteren Teil der Flasche ansammelt. Man giesst dieselbe sofort in das Kalorimeter und schüttelt die Flasche vorsichtig, um das Ausfliessen zu vervollständigen. Wenn man so verfährt, bleiben höchstens 0.1 bis 0.2 g der Flüssigkeit an der Gefässwand hängen. Die ganze Operation wird in höchstens einer viertel Minute ausgeführt. Dann hängt man ein für die betreffende Temperatur passendes kalorimetrisches Thermometer, z. B. No. 10527, in das Kalorimeter.

Sodann füllt man eine zweite, vollständig trockene Flasche von 300 ccm Inhalt bis zur Marke mit Normalkaliumlösung. — Man bringt zunächst ein klein wenig mehr in die Flasche, als nötig ist, und entfernt den Ueberschuss, indem man ihn in ein ausgezogenes Glasrohr einsaugt. Sollte es erforderlich sein, einen Teil der Flüssigkeit wieder in die Flasche hineinzublasen, so darf dies nicht mit dem Mund geschehen, sondern vermittelt eines Kautschukballs, um das Eintreten der Atmungsgase in das Rohr zu vermeiden.

Die gefüllte Flasche stellt man vorsichtig in eine neben das Kalorimeter gestellte versilberte Umhüllung, nachdem man auf den Boden derselben eine Korkplatte gelegt hat, und senkt in die Flasche ein Thermometer ein, welches mit dem Thermometer des Kalorimeters ein Paar bildet, z. B. das Thermometer No. 7328. Bei diesen Manipulationen muss man vermeiden, das Kalorimeter oder die Flasche mit den Händen zu berühren, um nicht die Flüssigkeiten oder die Gefässwände zu erwärmen. Dann verfolgt man eine Zeit lang, z. B. 5 oder 10 Minuten, den Gang der beiden Thermometer. Sie müssen bis auf einige hundertstel Grad dieselbe Temperatur anzeigen.

5. Bei einem derartigen Versuche wurde z. B. der folgende Gang des Thermometers beobachtet:

300 ccm ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g}$ = 4 l)	300 ccm ($\text{KOH} = 56.1 \text{ g} = 2 \text{ l}$)
No. 10527	No. 7328
1' — 14.980 ⁰	2' — 15.443 ⁰ (— 0.535 = 14.908)
3' — 14.980 ⁰	4' — 15.450 ⁰ (— 0.535 = 14.915)
5' — 14.980 ⁰	6' — 15.460 ⁰ (— 0.535 = 14.925)
7' — 14.980 ⁰	8' — 15.467 ⁰ (— 0.535 = 14.932)
9' — 14.980 ⁰	12' — 15.480 ⁰ (— 0.535 = 14.945)
11' — 14.980 ⁰	
13' — 14.980 ⁰	

Die Beobachtung dauerte 13 Minuten; es würden jedoch 5 Minuten genügt haben.

Eine vor dem Versuch ausgeführte Vergleichung der Thermometer hatte das folgende Ergebnis:

$$(10527) = (7328) - 0.535^0.$$

Für das Thermometer No. 7328 sind in vorstehender Tabelle die beobachteten sowie die um diese konstante Differenz korrigierten Zahlen angegeben.

Am Ende der 13. Minute entfernt man das Thermometer No. 7328, ergreift die Flasche mit einer Holzklemme und giesst den Inhalt schnell in das Kalorimeter, indem man zuletzt die Flasche vorsichtig schüttelt.

Dann beginnt man wieder mit der Ablesung des Thermometers No. 10527.

14'	— 18.920
15'	— 18.910
16'	— 18.900
17'	— 18.890
18'	— 18.880
19'	— 18.870
20'	— 18.860.

Dies sind die experimentellen Daten.

6. Der Gang der Rechnung ist folgender:

Die erzeugte Wärme ist gleich dem Produkt aus den (auf Wasser reduzierten) erwärmten Massen und der Temperaturänderung:

$$\sum \mu \Delta t = Q.$$

Wir wollen zunächst die Temperaturänderung Δt ermitteln. Die Anfangstemperatur, vor der Reaktion, ist das Mittel aus den Temperaturen der auf ihre bezüglichen Wasserwertereduzierten Massen, welche mit einander vermischt werden.

Die eine dieser Massen besteht aus 300 ccm verdünnter Schwefelsäure, dem Kalorimeter und dem Thermometer. Wir wollen den Wasserwert der 300 ccm verdünnter Schwefelsäure gleich 300 g annehmen, was ein hinreichend angenäherter Wert ist. Das Kalorimeter wiegt 78 g und sein Wasserwert ist 2,6; der Wasserwert des Thermometers, für den in die Flüssigkeit eingetauchten Teil (nach der Formel auf S. 18) berechnet, ist 1.27. Also ist der Wasserwert der gesamten Masse 303.87 g. Diese Masse hatte eine Temperatur von 14.980° , die sich während der Beobachtung nicht änderte.

Für 300 ccm Kalilösung wollen wir den angenäherten Wert 300 annehmen. Die Temperatur dieser Masse war während der Beobachtung im Steigen begriffen, was nicht überraschen darf, da die Flasche, in welcher sie enthalten war, nur durch eine versilberte Umhüllung geschützt war und sich in der Nähe des Beobachters befand. Da die Temperaturänderung in 10 Minuten $15.480^{\circ} - 15.443^{\circ} = 0.037^{\circ}$ betrug, kann man eine mittlere Änderung von

0.0037° für die Minute annehmen. Da die Mischung zwischen der dreizehnten und der vierzehnten Minute vorgenommen wurde, wollen wir der Einfachheit halber annehmen, dass die beiden Flüssigkeiten zusammen bis in die Mitte dieses Intervalls die mittlere Temperatur eines einfachen Gemisches hatten und dass sie in der zweiten Hälfte dieselbe Temperatur wie in der vierzehnten Minute besaßen. Unter dieser Voraussetzung hat sich die Kalilösung von der zwölften bis in die Mitte der vierzehnten Minute um 0.0055° erwärmen müssen, und die korrigierte Temperatur war in diesem Moment 14.950°. Diese Temperatur ist von derjenigen der Schwefelsäure sehr wenig verschieden, was die geringe Verschiedenheit der spezifischen Wärme der verdünnten Lösungen und der des Wassers in den Rechnungen zu vernachlässigen gestattet. Bei allen Versuchen, in denen zwei Flüssigkeiten gemischt werden, muss dieser Umstand wohl beachtet werden, um die Unsicherheit hinsichtlich der spezifischen Wärme vernachlässigen zu können.

Für die mittlere Temperatur des Systems ergibt sich als endgiltiger Wert

$$\frac{(303.87 \times 14.980) + (300 \times 14.950)}{603.87} =$$

$$14.950^\circ + \frac{303.87 \times 0.030}{603.87} = 14.965^\circ.$$

Die beobachtete Endtemperatur ist 18.920°. Da sich aber das System um 0.010° per Minute abkühlte, so muss die Temperatur im Moment der Reaktion, d. h. in der Mitte der 14. Minute, 18.925° gewesen sein. Also ist

$$\Delta t = 18.925^\circ - 14.965^\circ = + 3.960^\circ.$$

Wir wollen annehmen, die spezifische Wärme des Gemisches der beiden Flüssigkeiten werde durch dieselbe Zahl ausgedrückt wie die Summe der Anfangsvolumen, was der Wirklichkeit sehr nahe kommt. Wenn man diese Summe, $\Sigma \mu = 603.87$, mit 3,960 multipliziert, so erhält man 2391.3 cal.

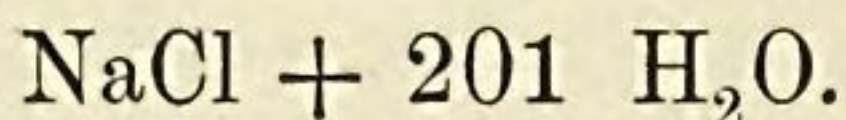
Um den gefundenen Wert auf die Äquivalentgewichte zu beziehen, hat man mit $\frac{2000 \text{ ccm}}{300 \text{ ccm}}$ zu multiplizieren. Man

erhält so 15942 cal. oder 15.942 Cal. als Wert der Neutralisationswärme von Schwefelsäure und Kali bei 15°.

7. In den vorhergehenden Rechnungen haben wir die Annahme gemacht, dass 1 ccm der verdünnten Lösungen der Säure, der Base und des Salzes in kalorischer Hinsicht mit 1 g Wasser äquivalent sei. Es ist leicht zu zeigen, dass hierdurch kein erheblicher Fehler begangen wird. Als Beispiel mag die Neutralisation der Salzsäure durch Natriumhydroxyd dienen. Das System sei das durch die Formel $\text{HCl} + 100 \text{ H}_2\text{O}$ bezeichnete. Dasselbe wiegt 1836,5 g, es hat nach genauen Dichtigkeitsbestimmungen bei 18° ein Volum von 1818,5 ccm und absorbiert bei einer Temperaturerhöhung um einen Grad nach genauer Bestimmung der spezifischen Wärme 1770 cal.

Das System $\text{NaOH} + 100 \text{ H}_2\text{O}$ wiegt 1840 g, hat bei 18° ein Volum von 1795.9 ccm und absorbiert bei einer Temperaturerhöhung um einen Grad 1781 cal. Die mittlere Temperatur eines aus gleichen Volumen dieser beiden Flüssigkeiten gebildeten Systems lässt sich, wie leicht einzusehen ist, unter der Annahme angenäherter Gleichheit der specifischen Wärmen berechnen, ohne dass der Fehler $\frac{11}{3551}$, d. h. $\frac{1}{330}$ übersteigt. Für einen Temperaturunterschied von 0.030°, wie in dem angeführten Beispiel, ist daher der Fehler kleiner als $\frac{1}{10000}$. Für einen Temperaturunterschied von 1° würde er kleiner als $\frac{1}{300}$ Grad sein. Dieser Betrag ist aber kleiner als die Beobachtungsfehler. Unsere Methode, die mittlere Temperatur zu berechnen, ist daher gerechtfertigt.

Durch die Mischung dieser beiden Flüssigkeiten entsteht das System



Nach genauer Bestimmung der specifischen Wärme ist dieses System mit 3596 g Wasser äquivalent.

Nach unserem Rechnungsverfahren aber würden wir als Wassermenge, mit welcher das Gemisch äquivalent ist,

$$1818.5 + 1795.9 = 3614.4 \text{ g}$$

gefunden haben. Der Unterschied ist 18.4 g. d. h. ein zweihundertstel. Dies ist der durch die Rechnung begangene Fehler; er entspricht ungefähr der Fehlergrenze der Messungen selbst.

Dieses Verfahren genügt daher in allen Fällen, in denen man mit verdünnten Lösungen operiert, die in einem Liter ein halbes Äquivalent oder weniger enthalten. Wenn die Lösungen konzentrierter sind, so müssen bei den Rechnungen die wirklichen spezifischen Wärmen benutzt werden.

II. Lösung eines festen Körpers.

1. Als Beispiel soll ein Salz dienen, welches sich an der Luft nicht verändert, das Kaliumsulfat.

Man pulverisiert das Salz fein, siebt das Pulver durch ein Seidensieb und trocknet das Produkt im Trockenofen. Dann bringt man es in eine Flasche und lässt es die Temperatur der Umgebung annehmen.

2. Am folgenden Tag bringt man 400 ccm Wasser in das Kalorimeter, hängt das Thermometer ein und verfolgt den Gang desselben. Inzwischen wägt man in einer Hülse aus Glanzpapier eine bestimmte Menge, z. B. 10 g Kaliumsulfat ab. Als Temperatur dieses Salzes kann man die Temperatur der Umgebung annehmen, die von der Temperatur des Kalorimeters sehr wenig verschieden ist. Man entleert sodann die Papierhülse in das Kalorimeterwasser und rührt dasselbe mittelst des Thermometers tüchtig um, bis alles gelöst ist. Wenn das Salz hinreichend fein pulverisiert ist, so löst es sich in weniger als einer Minute. Die infolge der Lösung eintretende Temperaturerniedrigung erreicht ihr Minimum in weniger als einer Minute. Man beobachtet das Thermometer, welches wieder langsam zu steigen beginnt, und der Versuch ist beendet.

Für die Rechnung nimmt man zunächst an, das Salz habe dieselbe Temperatur wie das Wasser. Diese Annahme ist erlaubt, denn die 10 g Kaliumsulfat sind vermöge ihrer spezifischen Wärme, deren Wert bekannt ist, mit 1.9 g

Wasser, d. h. $\frac{1}{210}$ der im Kalorimeter enthaltenen Wassermenge äquivalent.

Die Temperatur des Salzes müsste von derjenigen des Wassers um 1° verschieden sein, was ganz unmöglich ist, wenn die mittlere Temperatur um $\frac{1}{200}$ Grad niedriger sein sollte als die Temperatur des Kalorimeters. Die Temperaturänderung des Thermometers muss nötigenfalls wegen der durch die Umgebung bewirkten Erwärmung des Kalorimeters, Δt , korrigiert werden. Diese Korrektion ist sehr geringfügig und kann fast vernachlässigt werden, wenn die Auflösung nicht länger als eine Minute dauert. Sodann ermittelt man den Wert der erwärmten Masse, indem man das Produkt aus dem Gewicht der Lösung und der spezifischen Wärme derselben bildet und dasselbe um den Wasserwert des Kalorimeters und des Thermometers vermehrt. Die Kenntnis der spezifischen Wärmen ist übrigens in den meisten Fällen, um die es sich augenblicklich handelt, nicht erforderlich.

4. Man hat nämlich gefunden, dass die spezifische Wärme der verdünnten Lösungen von Säuren, Basen und Salzen nahezu gleich derjenigen des Wassers ist, welches sie enthalten. Sie ist gewöhnlich noch etwas geringer als diese.

Beispiel: 3600 g Wasser + 80 g SO_3 erfordern zur Erwärmung um einen Grad 3595 cal, was von 3600 nur sehr wenig verschieden ist.

3600 g	Wasser	+	63.0	HNO_3	erfordern	3597 cal
„	„	+	36.5	HCl	„	3561 „
„	„	+	40.0	NaOH	„	3578 „
„	„	+	58.5	NaCl	„	3578 „
„	„	+	74.6	KCl	„	3565 „
„	„	+	53.5	NH_4Cl	„	3588 „

Diese Ziffern zeigen, innerhalb welcher Grenzen das abgekürzte Rechnungsverfahren bei thermochemischen Untersuchungen angewandt werden darf; jedenfalls in allen Fällen, in denen man die Rechnung nicht mit voller Strenge aus-

führt, die eine vollständige Kenntnis der spezifischen Wärmen voraussetzt.

Nach diesem abgekürzten Rechnungsverfahren erhält man viel genauere Resultate, als nach dem anderen, welches darin bestehen würde, dass man die spezifische Wärme der Lösungen gleich eins annimmt.

Zwei Umstände tragen dazu bei, dieses Verfahren vorteilhaft zu machen. Erstens ist die Dichtigkeit aller Salzlösungen grösser als eins, die spezifische Wärme dagegen kleiner als eins. Infolge dessen nähert sich die Wärme, welche zur Erwärmung eines Kubikcentimeters erforderlich ist, der Einheit, bleibt aber im allgemeinen kleiner als diese. Zweitens ist die molekulare spezifische Wärme einer Salzlösung im allgemeinen grösser als die Summe der spezifischen Wärmen der Lösungen der Säure und der Base, durch deren Vermischung die Salzlösung entstanden ist. Hierdurch wird die von einem Kubikcentimeter der ursprünglichen Flüssigkeiten, dem der Rechnung zu Grunde liegenden Volum, absorbierte Wärmemenge der Einheit noch näher gebracht.

5. Das beschriebene Verfahren ist für Salze anwendbar, die an der Luft keine Veränderung erleiden und die pulverisiert und gesiebt werden können. Es kommt aber zuweilen vor, dass sich ein Salz infolge einer eigentümlichen Kohäsion sehr langsam löst. In anderen Fällen ist es zuflüchtig oder verwitternd, so dass es sich nicht pulverisieren lässt, ohne dass es in Berührung mit der Luft eine Veränderung erleidet. In diesem Fall bedient man sich des auf S. 34 abgebildeten Quetschers. Mit ihm kann man jeden nicht übermässig zähen Körper unter Wasser auf dem Boden des Kalorimeters selbst zerstossen. Dabei muss der Wasserwert des Apparates berücksichtigt werden, der z. B. für das abgebildete Modell 1.2 g beträgt.

6. Hat man es mit einem hygroskopischen Körper zu thun, so bringt man die Flasche, in welcher er enthalten ist, auf der Wage ins Gleichgewicht. Dann lässt man eine passende Quantität aus der Flasche direkt in das Kalorimeter fallen, wobei ein Herausspritzen der Flüssigkeit aus dem Kalorimeter sorgfältig vermieden werden muss. Die

Menge der Substanz wird durch Nachwägen der Flasche ermittelt.

7. Gewisse feste Körper ziehen so begierig das Wasser an (Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäureanhydrid), dass sie nicht in der angegebenen Weise genau gewogen werden können. Solche Substanzen wägt man in zugeschmolzenen Glaskugeln oder in dünnen Glasröhren, in die man sie durch Verflüchtigung oder in anderer Weise eingeführt hat. Die Glaskugeln müssen auf dem Boden des Kalorimeters durch einen kräftigen Stoss zerbrochen werden.

8. Festes Kaliumhydroxyd, festes Zinkchlorid und ähnliche Substanzen lassen sich nicht in Glaskugeln einführen. Sie ziehen aber so begierig das Wasser an, dass sie in einer noch so kurzen Zeit, die zwischen dem Schmelzen und der Einführung in die Flasche verfließt, eine merkliche Menge Wasser aufnehmen. Man schmelzt in einem solchen Fall einige Gramm der reinen Substanz in einem kleinen Silber- oder Platintiegel von bekanntem Gewicht und setzt den noch rotglühenden Tiegel mit der geschmolzenen Masse auf einen kleinen kupfernen Dreifuss, der auf dem Boden einer weithalsigen Flasche mit eingeschliffenem Stopfen steht.

Nach dem Erkalten wägt man das Ganze auf einer Wage, die ein Kilogramm auf ein Milligramm genau zu wägen gestattet. Das Gewicht des Kaliumhydroxyds erhält man, indem man von dem Gesamtgewicht das Gewicht der Flasche, des Dreifusses und des Tiegels abzieht. Nach der Wägung bringt man die Flasche neben das Kalorimeter, öffnet sie, ergreift den Tiegel mit einer Zange und bringt ihn in das Kalorimeter, was eine Zeit von einigen Sekunden in Anspruch nimmt.

9. Wenn ein Salz oder ein anderer löslicher Körper eine Temperaturerniedrigung bewirkt, tritt zuweilen der Fall ein, dass der Taupunkt passiert wird. Das Kalorimeter bedeckt sich dann auf der Aussenseite mit kondensiertem Wasser. In diesem Fall ist der Versuch misslungen. Man wiederholt ihn mit einer geringeren Menge der Substanz oder mit einem Kalorimeter, welches die Temperatur der Umgebung um ungefähr 2° übersteigt.

III. Lösung eines gasförmigen Körpers.

1. Wir wollen zwei Fälle unterscheiden, je nachdem es sich um ein im kalorimetrischen Mittel sehr stark lösliches oder nur wenig lösliches Gas handelt. Handelt es sich um ein Gas, welches in reinem, angesäuertem oder alkalischem Wasser sehr stark löslich ist, so lässt man das trockene Gas, z. B. Chlorwasserstoffgas, einen gläsernen Dreiwegehahn (Fig. 7) passieren, vermittelt dessen man das Gas aus dem Laboratorium austreten lassen kann. Dies geschieht so lange, bis die Luft aus dem Apparat, welcher das Gas liefert, vollständig ausgetrieben ist.

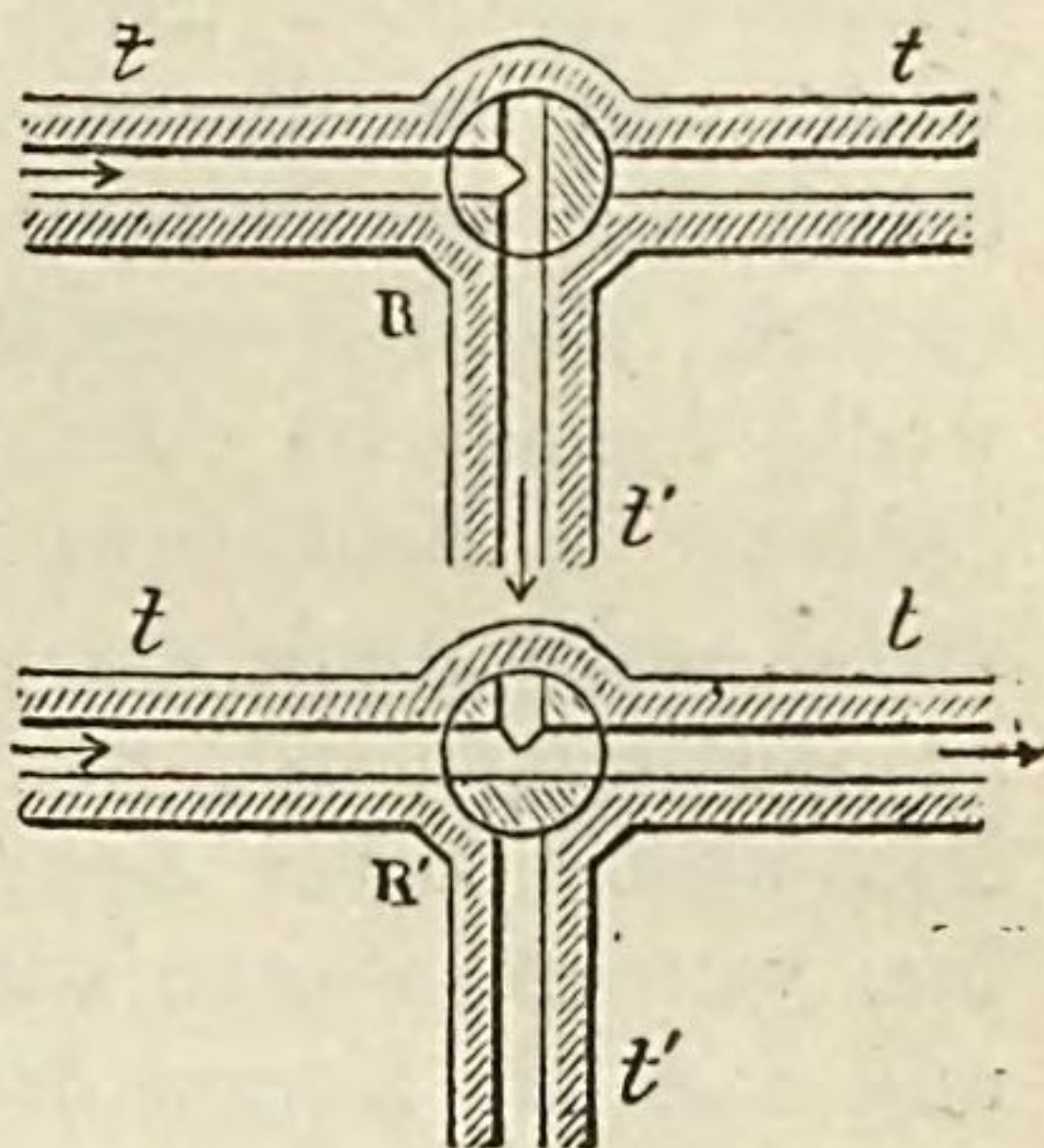
Dann bringt man den Hahn durch eine viertel Umdrehung in diejenige Stellung, in welcher er das Gas durch ein Rohr in das Kalorimeter eintreten lässt. Dasselbe enthält ungefähr 500 g Wasser. Wenn das Thermometer 2 bis 3 Grad gestiegen ist, bricht man den Versuch durch Schliessen des Hahnes ab. In demselben Augenblick muss man das Gaszuleitungsrohr aus dem Kalorimeter herausnehmen, damit in demselben nicht das Wasser emporsteigt, während es das in dem Rohr enthaltene Gas absorbiert. Hierdurch würde nämlich Wärme erzeugt werden, die für das Kalorimeter verloren geht. Dann verfolgt man eine Zeit lang den Gang des Thermometers.

2. Darauf verdünnt man die Kalorimeterflüssigkeit auf ein bestimmtes Volum, z. B. ein Liter, und bestimmt die Menge des gelösten Gases durch Fällung, Titrierung oder ein anderes geeignetes Verfahren.

3. Die Berechnung des Versuchs aus der Temperaturänderung des Kalorimeters wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, nachdem die Korrektur wegen der Abkühlung vorgenommen ist. Der Wert der erwärmten Masse muss nun aus den folgenden Daten berechnet werden:

Berthelot, Wärmemessung.

Fig. 7.



Dreiwegehahn.

1. dem Volum des angewandten Wassers; hierbei wird nach dem oben (S. 46) Gesagten das Gewicht des gelösten Gases vernachlässigt;

2. dem Wasserwert des Kalorimeters;

3. dem Wasserwert des Thermometers;

4. dem Wasserwert des Gaszuleitungsrohrs.

Um den letzteren zu erhalten, der übrigens gering ist, wägt man das ganze Rohr auf 0.1 g genau und misst die ganze Länge, ebenso die Länge des eingetauchten Teils desselben. Aus der letzteren Messung berechnet man das Gewicht und aus diesem den Wasserwert, indem man es mit 0.195, der spezifischen Wärme des Glases, multipliziert.

4. Handelt es sich um ein Gas, welches in Wasser wenig löslich ist oder welches im isolierten oder gelösten Zustand in Berührung mit der Luft eine Veränderung erleidet, oder auch um ein Gas, welches schwer quantitativ zu bestimmen ist, so benutzt man die kalorimetrische Flasche. Dieser Apparat ist weiter oben (S. 29) beschrieben worden, ebenso die Art und Weise, wie er angewandt, und wie die Menge des absorbierten Gases bestimmt wird.

IV. Bestimmung der spezifischen Wärme einer Flüssigkeit.

1. Das Studium der Reaktionswärmen erstreckt sich zugleich auf die bei den Temperaturänderungen und auf die bei den Aenderungen des Aggregatzustandes absorbierten Wärmemengen, d. h. auf die Bestimmung der spezifischen Wärme der festen, flüssigen und gasförmigen Körper und auf die Bestimmung der Schmelzwärme und der Verdampfungswärme. Ich will mit der spezifischen Wärme beginnen und die zur Messung derselben bei flüssigen und festen Körpern dienenden Prozesse beschreiben. Die Bestimmung der spezifischen Wärme der gasförmigen Körper erfordert den Gebrauch komplizierterer Apparate.*)

Die spezifische Wärme der Flüssigkeiten lässt sich nach verschiedenen Methoden bestimmen. Ich will nur ein

*) Vgl. die Abhandlungen von Regnault, von Wiedemann, und meine (gemeinsam mit Ogier ausgeführte) Arbeit über das Stickstoffperoxyd, Ann. de Ch. et de Phys. 5. Serie, t. XXX, p. 382.

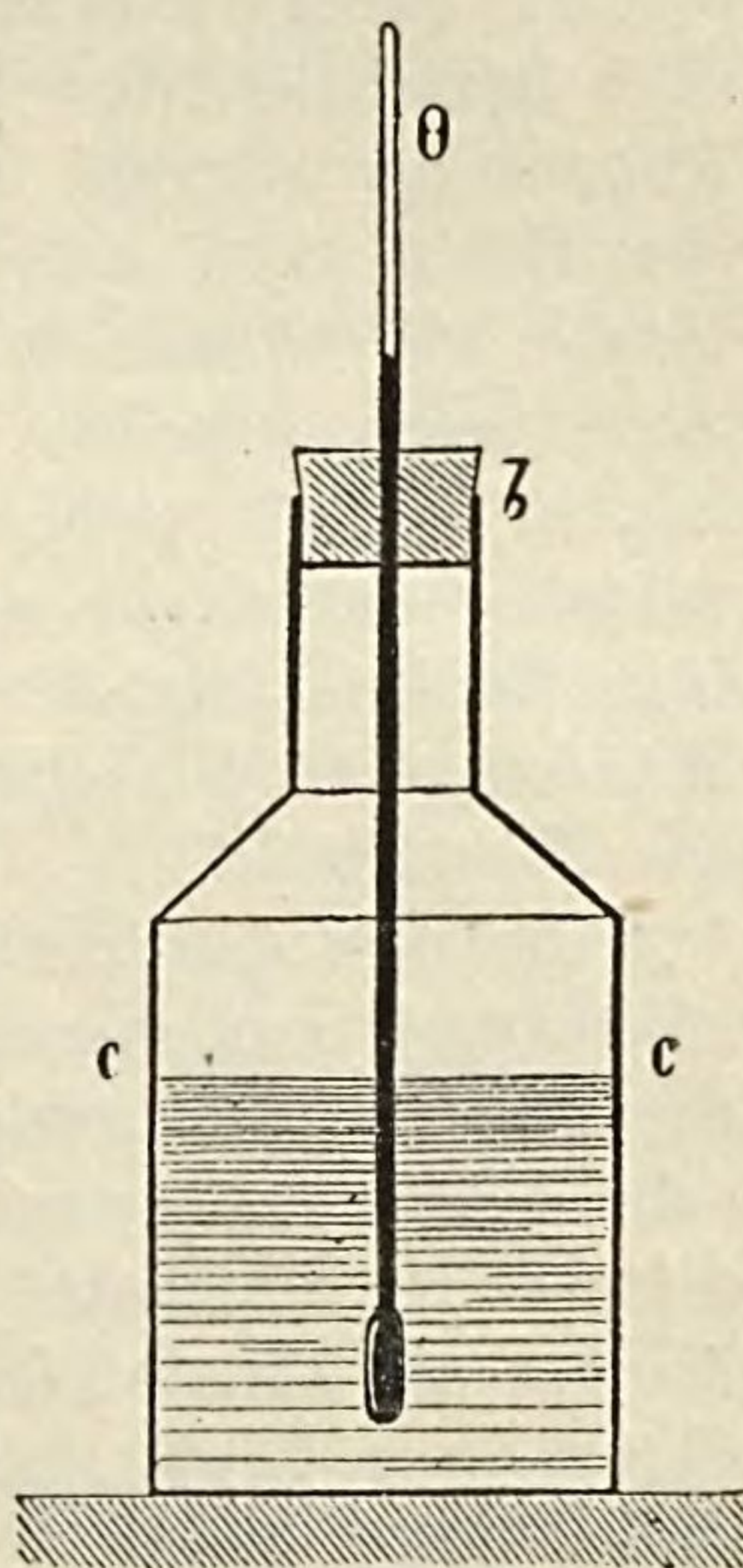
Verfahren beschreiben, bei welchem die Mischungsmethode zur Anwendung kommt, und eins, bei welchem die Erhaltungsmethode zur Anwendung kommt.

2. Bei demjenigen Apparat, den ich mit Vorliebe benutze, kommt die Mischungsmethode zur Anwendung. Er unterscheidet sich von den gewöhnlichen Apparaten dadurch, dass bei ihm die Anfangstemperatur und die Endtemperatur der Flüssigkeit genau bekannt und vollkommen gleichförmig sind, was bei den anderen Apparaten nicht in gleichem Masse der Fall ist. Er erfordert nicht die Anwendung eines besonderen Erhitzungsapparates, wodurch die Operationen bedeutend vereinfacht werden.

3. **Platinflasche zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten.** Dies ist eine dünnwandige Platinflasche (Fig. 8) von 50 bis 100 ccm Inhalt. In dem Hals derselben wird vermittelst eines sehr kleinen Stopfens ein empfindliches Thermometer wie das auf S. 17 beschriebene befestigt.

4. Man ermittelt zunächst den Wasserwert der Platinflasche aus ihrem Gewicht, den Wasserwert des Thermometers oder des eingetauchten Teils desselben aus dem Gewicht des Gefäßes, des Quecksilbers und des Stiels, endlich den Wasserwert des Stopfens aus seinem Gewicht, welches nur einige Centigramm beträgt, und der spezifischen Wärme des Korks, für die man den Wert 0.35 annimmt. Im allgemeinen ist es jedoch besser, den Stopfen zu vernachlässigen, weil die innere Temperatur des Korks nicht genau bekannt ist, und namentlich weil sich die Temperatur desselben weder vor dem Einsetzen mit der Temperatur der Umgebung, noch nach dem Einsetzen mit der Temperatur des Kalorimeters ausgleicht.

Fig. 8.



Platinflasche
zur Bestimmung der spezifischen Wärme.

5. Man wägt sehr genau die Flasche nebst Stopfen und Thermometer, entfernt dann den Stopfen und füllt die Flasche zu zwei Drittel mit der Flüssigkeit, deren spezifische Wärme bestimmt werden soll. Sodann verkorkt man die Flasche und wägt sie von neuem.

6. Darauf stellt man die Flasche in einen weiten Glas- oder Metallcylinder, dessen Durchmesser nur wenig grösser ist als der Durchmesser der Flasche, ohne dass jedoch Reibung stattfindet. Man setzt den Cylinder samt der Platinflasche auf ein Sandbad, welches von unten durch eine Gasflamme erwärmt wird. Man fasst ihn mit einer hölzernen Klemme und schüttelt ununterbrochen, bis das Thermometer der Flasche eine passende Temperatur anzeigt.

7. In diesem Augenblick stellt man den Cylinder schnell neben das Kalorimeter, schüttelt heftig und liest zum letztenmal das Thermometer genau ab. In demselben Augenblick ergreift man den Stiel des Thermometers mit der Hand, hebt die Flasche aus dem Cylinder heraus und taucht sie schnell in das Kalorimeter ein. Diese Operation muss augenblicklich auf die letzte Thermometerablesung folgen. Die Flasche kann vollständig in das Kalorimeterwasser eingetaucht sein, es ist jedoch besser, wenn man eine Befeuchtung des Stopfens verhindert, indem man die Mündung der Flasche einige Millimeter über der Oberfläche des Wassers hält.

Sobald die Flasche in das Kalorimeter gebracht ist, rührt man mit einem Rührer oder mit der Flasche selbst, die man am Thermometerstiel hält, das Kalorimeterwasser sehr schnell um und liest das Thermometer des Kalorimeters und ebenso das Thermometer der Flasche von Minute zu Minute ab. Nach zwei bis drei Minuten beträgt der Unterschied der beiden Thermometer weniger als einen Grad.

In diesem Augenblick nimmt man die Flasche aus dem Kalorimeter, verfolgt den Gang der Abkühlung des letzteren fünf Minuten lang*) und der Versuch ist beendet.

*) Was auch in den dem Eintauchen vorausgehenden 5 Minuten geschehen ist.

8. Die Rechnung wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, indem man die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme der von der Flasche abgegebenen Wärme gleichsetzt. Die erstere ist sehr genau bekannt, und zwar unter Bedingungen, unter denen die Korrektion wegen der Abkühlung, wie bei den meisten von mir ausgeführten Versuchen, vernachlässigt werden kann oder doch sehr geringfügig ist.

Auch die von der Flasche abgegebene Wärme ist sehr genau bekannt, denn die Anfangstemperatur und die Endtemperatur der Flüssigkeit sind durch Umrühren gleichmässig gemacht und mit Hilfe des inneren Thermometers genau bestimmt worden.

Man erhält die Wärmemengen so viel genauer, als nach den älteren Methoden, d. h. indem man die Flüssigkeit zuerst in einem Erhitzungsapparat erwärmt und dann im Kalorimeter erkalten lässt, wobei man annimmt, dass die Flüssigkeit genau die Temperatur des Erhitzungsapparats und des Kalorimeters annimmt. Beides erfordert ziemlich lange Zeit. Die Abkühlung dauert fünf bis sechsmal so lange als bei meinem Verfahren.

9. Die zur Ausführung dieser Versuche dienenden Flaschen haben je nach der Temperatur, für welche man die spezifische Wärme bestimmt, verschiedene Dimensionen. Für ein grosses Intervall, z. B. 50° oder 100° , nimmt man eine Flasche von 50 bis 60 ccm Inhalt. Angenommen, die spezifische Wärme der Flüssigkeit sei ungefähr 0.5, was bei verschiedenen organischen Verbindungen der Fall ist. Für ein auf zehntel Grade genau bestimmtes Temperaturintervall von 50° werden 50 ccm dieser Flüssigkeit, die in die Flasche gebracht werden können, 1250 cal. abgeben. Wenn daher das Kalorimeter 500 ccm Wasser enthält, so wird die Temperatur desselben ungefähr um 2.5° steigen, eine Aenderung, die dem Maximum der Genauigkeit der Instrumente entspricht. Man erhält die spezifische Wärme so auf $\frac{1}{600}$ genau.

10. Um die spezifische Wärme einer wässrigen Lösung zu bestimmen, die nicht weit entfernt von der Temperatur

der Umgebung, z. B. zwischen 20° und 30° liegt, muss man sich einer Platinflasche vom doppelten Volum, ungefähr 120 ccm, bedienen. Man bringt 100 ccm der Lösung in dieselbe. Die Temperatur kann mit Hilfe geeigneter Thermometer auf $\frac{1}{100}$ Grad genau ermittelt werden. Wenn die spezifische Wärme der Lösung von eins wenig verschieden ist, so wird sie für ein Temperaturintervall von 10 bis 12 Grad 1000 bis 1200 cal. abgeben. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird sich um 2° bis 2.4° ändern, und man erhält die spezifische Wärme auf $\frac{1}{1000}$ genau.

11. Nachdem die spezifische Wärme dieser Lösung in der angegebenen Weise bestimmt ist, kann dieselbe dazu dienen, mit zunehmender Genauigkeit die spezifische Wärme einer ganzen Reihe von stärker verdünnten Lösungen desselben Körpers zu bestimmen. Man erreicht dies vermittelt eines Differentialverfahrens durch eine augenblickliche Messung der Verdünnungen der ersten Lösung, die bei zwei verschiedenen Temperaturen gemacht werden. Diese in meinem *Essai de Mécanique chimique*, t. I. p. 279 beschriebene Methode ist die einfachste, die für derartige Bestimmungen existiert, da sie fast gar keine Korrekturen erfordert.

12. Die spezifischen Wärmen von Salzlösungen lassen sich auch sehr genau nach der Erkaltungsmethode bestimmen. Dabei befolgt man ein von Marignac angegebenes Verfahren, durch welches diese Methode von den ihr anhaftenden theoretischen Ungenauigkeiten befreit wird. Man bringt in ein und dasselbe Platingefäß nach einander reines Wasser und die Salzlösung, erwärmt beide Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur und lässt sie in einer und derselben Umhüllung erkalten, die während des Erkaltens auf unveränderter Temperatur erhalten wird. Man bestimmt vermittelt eines Sekundenchronometers die Zeit, welche erforderlich ist, damit beide Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur sinken. Durch eine Reihe methodischer geordneter Versuche ermittelt man dasjenige Gewicht der Salzlösung, welches zum Erkalten dieselbe Zeit erfordert wie das reine Wasser. Dann hat diese

Menge der Salzlösung denselben kalorimetrischen Wert wie das Wasser. Die spezifische Wärme der Salzlösung erhält man, indem man das Gewicht des Wassers durch das Gewicht der Lösung dividiert.

Zur Ausführung dieser Versuche eignen sich sehr gut kleine Cylinder oder Flaschen aus Platin. Zur Vermeidung von Verdampfung müssen sie geschlossen sein. Man schüttelt sie von Zeit zu Zeit, um die Ausgleichung der Temperatur der Flüssigkeit mit dem Thermometer zu bewirken.

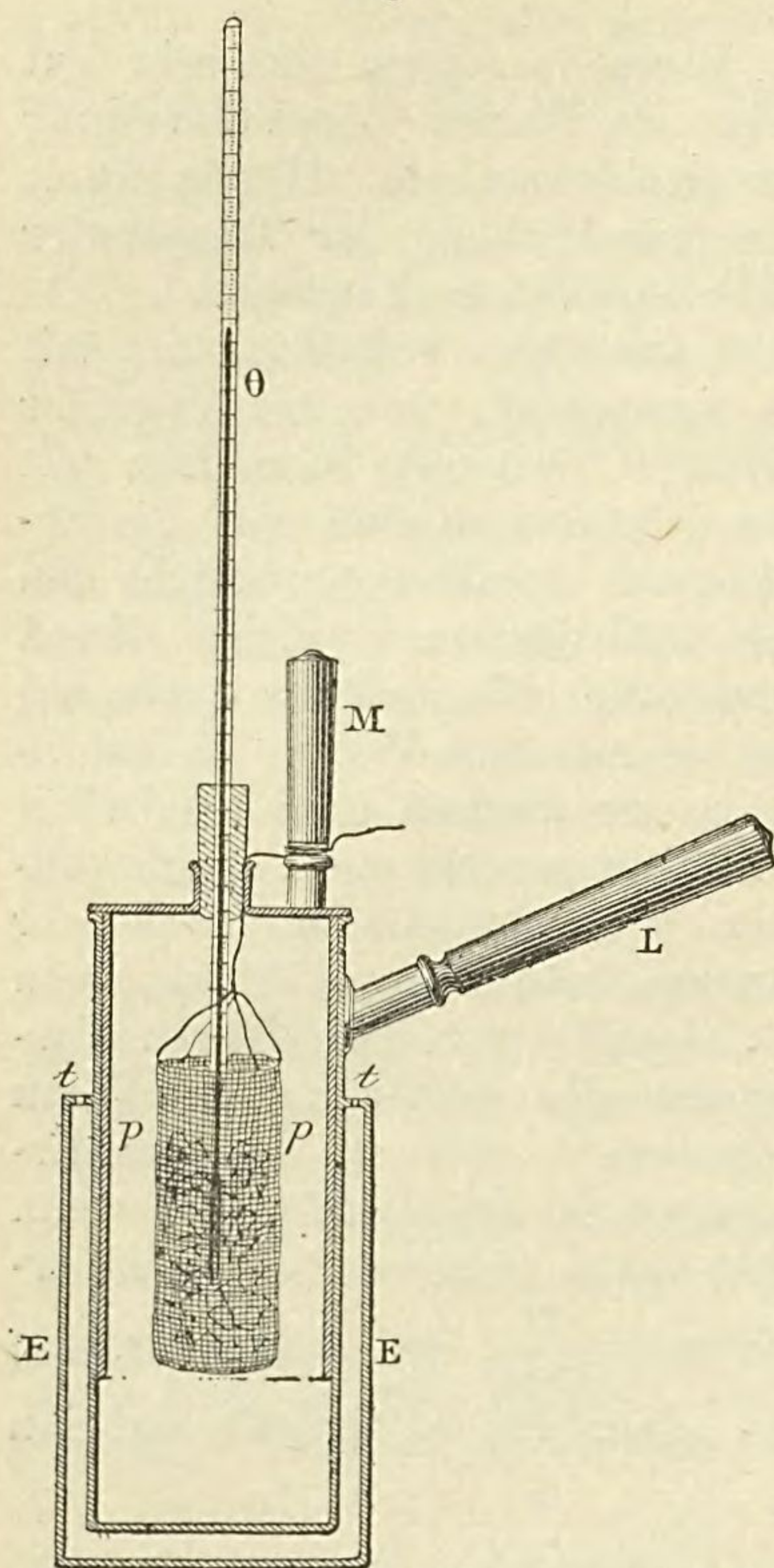
Man macht zunächst eine angenäherte Bestimmung mit Gewichten, von denen man voraussetzt, dass sie ungefähr äquivalent sind. Bei verdünnten Lösungen kann man mit gleichen Gewichten anfangen. In diesem Fall sind die Erkaltungszeiten ungleich. Die erste Annäherung besteht nun in der Annahme, dass die äquivalenten Gewichte diesen Zeiten umgekehrt proportional sind. Man erhöht daher das Gewicht der Salzlösung, um sie mit dem Wasser in kalorimetrischer Hinsicht äquivalent zu machen, und wiederholt den Versuch. Wenn die Erkaltungszeiten noch nicht vollkommen gleich sind, so sind sie jedenfalls nur noch sehr wenig von einander verschieden, und man wird aus ihnen leicht das Gewicht ableiten, welches vor dem dritten Versuch hinzugefügt oder weggenommen werden muss. Wenn man mit solchen Flüssigkeitsmengen operiert, dass das Erkalten im Laufe einer Viertelstunde stattfindet, und wenn die Zeit auf halbe Sekunden genau gemessen wird, so erreicht man eine Genauigkeit von $\frac{1}{1800}$, und man kann eine vollständige Bestimmung in einer bis anderthalb Stunden ausführen.

V. Bestimmung der spezifischen Wärme eines festen Körpers.

1. Diese Bestimmung ist ohne Schwierigkeit nach der Mischungsmethode auszuführen. Die Erwärmung des festen Körpers findet in einem Erhitzungsapparat statt, wobei die in den Lehrbüchern der Physik beschriebenen Kunstgriffe anzuwenden sind. Die Hauptschwierigkeit bietet die genaue Bestimmung der Temperatur, welche der feste Körper

in dem Augenblick hat, in welchem er eingetaucht wird. In Fig. 9 ist ein kleiner Erhitzungsapparat abgebildet, den

Fig. 9.



Erhitzungsapparat für feste Körper.

ich bei diesen Versuchen benutze und vermittelst dessen sich derartige Bestimmungen bei jeder beliebigen Temperatur ausführen lassen.

2. Dieser Erhitzungsapparat besteht aus einem doppelwandigen Kupfercylinder *EE*. Das Wasser, mit welchem der Mantel gefüllt ist, kann auf eine beliebige Temperatur erwärmt werden. Wird es bis zum Sieden erhitzt, so entweicht der Dampf durch eine Anzahl kleiner Löcher *tt*. Will man mit Temperaturen bis 250° operieren, so ersetzt man das Wasser durch Oel. Der feste Körper, z. B. Kupferfeilspäne, befindet sich in einem Korb aus feinem Kupferdrahtnetz. In der Mitte desselben hängt das Thermometer. Das Ganze hängt in einem unten offenen, oben geschlossenen Metall-

cylinder, der in den Erhitzungsapparat eingeschoben und in demselben durch Reibung festgehalten wird. Das Thermometer wird durch einen Kork gehalten, durch den zugleich ein seidener Faden eingeklemmt wird, an welchem der Korb *pp* hängt. Der Cylinder mit dem Korb kann vermittelst des Griffs *M* aus dem Erhitzungsapparat herausgenommen werden. Wenn man über beträchtliche Massen

des Metalls verfügt, kann man aus demselben einen Cylinder von bekanntem Gewicht, 500 g bis 1 kg, formen. In diesem Fall schwebt das Thermometer neben diesem Cylinder.

3. Ausführung des Versuchs. Man bringt den Erhitzungsapparat zunächst auf eine passende Temperatur. Ungefähr eine Stunde, nachdem das Thermometer eine konstante Temperatur angenommen hat, ergreift man den inneren Cylinder an dem Griff *M* und bringt ihn über das Kalorimeter. Ein Gehilfe hebt sofort den Kork mit dem Thermometer etwas in die Höhe und schneidet gleichzeitig den Faden, an welchem der Korb hängt, durch. Während dieser in das Kalorimeter fällt, entfernt man den Cylinder.

Die Rechnung wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

4. Es sind noch einige besondere Fälle zu erwähnen, die bei der Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper vorkommen. Der Körper erleidet entweder durch die Berührung mit dem Wasser keine Veränderung, oder er löst sich im Wasser, oder er wird von demselben angegriffen. Er kann auch in Berührung mit der Luft eine Oxydation erleiden oder er kann hygroskopisch sein. Nur wenn der Körper in Berührung mit dem Wasser und der Luft keine Veränderung erleidet, kann man ihn ohne besondere Vorsichtsmassregeln im Erhitzungsapparat erwärmen und dann in das Wasser fallen lassen. Sein Gewicht muss so gewählt werden, dass er im Kalorimeterwasser eine Temperaturänderung von 2 bis 3 Grad bewirkt. So verfährt man mit Kupfer, Silber, Glas u. s. w.

5. Wenn der Körper in Wasser löslich ist oder durch das Wasser, aber nicht durch die Luft verändert wird, so wägt man ihn in einer gut verschlossenen kleinen, dünnwandigen Platinkapsel, die man eine hinreichende Zeit in den Erhitzungsapparat bringt. Bei der Rechnung muss dann das Gewicht und die spezifische Wärme der Platinkapsel berücksichtigt werden. Ebenso müssen Körper, die sich an der Luft oxydieren, und hygroskopische Körper in einer Platinkapsel oder einer Kohlenkapsel unter Abschluss der Luft, nötigenfalls in einem unwirksamen Gas, erhitzt werden.

6. Körper, die in Wasser löslich sind, aber sonst keine

Veränderung in Berührung mit dem Wasser erleiden, kann man erhitzen und in das Kalorimeterwasser werfen. Dann muss man einen zweiten Versuch mit derselben Menge des Körpers und derselben Wassermenge bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Dieser zweite Versuch liefert die Lösungswärme des Körpers. Wenn man diese von der durch den ersten Versuch erhaltenen Wärme abzieht, so erhält man die Wärme, welche nur zur Erwärmung des Körpers erforderlich ist. Indem man diese durch das Gewicht der Substanz und durch das durchlaufene Temperaturintervall dividiert, erhält man die spezifische Wärme. Diese Methode ist zwar eine indirekte, allein sie hat den Vorzug, dass die erforderlichen Versuche fast nur einen Augenblick Zeit in Anspruch nehmen, so dass fast gar keine Korrekturen wegen der Abkühlung vorzunehmen sind.

7. Die letzte Methode betrifft solche Substanzen, die nicht sofort nach der Erwärmung wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. In diesem Fall muss die gesamte Wärme bestimmt werden, die während der zuweilen sehr langen Zeit abgegeben wird, bis der Körper in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Diese Bestimmung kann nicht direkt ausgeführt werden, da die Zustandsänderung des Körpers Stunden, Tage, zuweilen Monate und selbst Jahre erfordert. Man kommt jedoch zum Ziel, indem man die Substanz in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel auflöst. Um alle Zweifel zu beseitigen, lässt man ihn im Kalorimeter eine chemische Umwandlung erleiden, durch die er in einen vollständig bestimmten Endzustand übergeführt wird.*). Wir werden auf diesen Punkt zurückkommen.

VI. Schmelzwärme.

1. Die Schmelzwärme eines Körpers wird im allgemeinen in folgender Weise bestimmt. Wenn die Schmelztemperatur des Körpers über der Temperatur der Umgebung liegt, so schmilzt man den Körper und bringt ihn auf eine bestimmte Temperatur t_0 , die etwas über dem Schmelzpunkt

*) Ann. de Ch. et de Phys. 5. Serie, t. XII. p. 538.

liegt. Dann bringt man ihn in das Kalorimeter, wo er sich von der höheren Temperatur bis auf die Temperatur t_2 des Kalorimeters abkühlt und während dieser Abkühlung bei der Temperatur t_1 in den festen Zustand übergeht. Die an das Kalorimeter abgegebene Wärme setzt sich aus den folgenden drei Wärmemengen zusammen:

1. derjenigen Wärme, welche der Körper im flüssigen Zustand abgibt, während er sich von der Temperatur t_0 bis zur Temperatur t_1 abkühlt;

2. der Schmelzwärme; dabei wird die Temperatur t_1 als unveränderlich angenommen;

3. derjenigen Wärme, welche der Körper im festen Zustand abgibt, während er sich von der Temperatur t_1 bis auf die Temperatur t_2 abkühlt.

Um die erste und die dritte Wärmemenge berechnen zu können, muss die spezifische Wärme des Körpers für den flüssigen und den festen Zustand bekannt sein.

Wenn der Schmelzpunkt unter der Temperatur der Umgebung liegt, verfährt man ebenso, nur geht man von dem bei niedriger Temperatur erstarrten Körper aus.

Im Prinzip ist diese Methode einwurfsfrei, sie macht nur häufig erhebliche Korrekturen erforderlich, da das Erstarren geschmolzener Körper zuweilen eine beträchtliche Zeit in Anspruch nimmt.

2. Man kann diese Korrekturen auf ein sehr beschränktes Mass zurückführen, wenn man das an letzter Stelle für die spezifischen Wärmen erwähnte Verfahren anwendet, d. h. wenn man den geschmolzenen Körper sofort in Wasser löst, was fast in einem Augenblick geschehen ist.

Auf diese Weise kommt zur Schmelzwärme die Lösungswärme (häufig vom entgegengesetzten Vorzeichen) hinzu, eine Grösse, die sich durch einen bei derselben Temperatur und mit derselben Gewichtsmenge auszuführenden Versuch sehr genau bestimmen lässt.

3. Hier sind jedoch noch einige Bemerkungen zu machen, da die Schmelzwärme für eine grosse Anzahl von Körpern keine so einfache Bedeutung hat wie für das Wasser.

Das Erstarren der geschmolzenen Körper, namentlich gewisser organischer Verbindungen (Fette, Wachs, Kampher-

arten, Harze) verläuft nämlich selten so glatt wie das Erstarren des Wassers. Zahlreiche Substanzen erstarren nach und nach und verharren während eines bestimmten Temperaturintervalls in einem halbweichen und teigigen Zustand. Ferner kehren feste Körper, auch wenn sie eine noch so geringe Temperaturerhöhung erlitten haben, nicht immer und ohne weiteres in einen Zustand zurück, der mit demjenigen identisch ist, in dem sie sich vor dem Erwärmen befanden. Einige beharren in einem eigentümlichen Zustand, der sich nur langsam unter Wärmeentwicklung ändert, und es kann Tage lang, ja Monate lang dauern, bis der Körper genau in denselben Zustand zurückgekehrt ist, in dem er sich vor dem Schmelzen befand.

Man hat z. B. beobachtet, dass das Chloralhydrat bei einer Temperatur von ziemlich genau 46° krystallinisch erstarrt. Nun absorbiert nach meinen Beobachtungen eine bestimmte Probe der Substanz, wenn sie bei 46° schmilzt, 33.2 cal., während dieselbe Probe, wenn sie geschmolzen, auf 60 bis 80° erwärmt und dann abgekühlt wird, während des Erstarrens bei 46° nur 17.6 cal. entwickelt. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens für das Chloralhydrat nicht reciprok sind, wenn sie unmittelbar auf einander folgen. Sie werden es erst im Laufe eines beträchtlichen Zeitraums, der bis auf mehrere Monate steigen kann.

4. Dass ein Körper vor dem Schmelzen und nach dem Erstarren eine eigentümliche teigartige Beschaffenheit annimmt, ist von zahlreichen Forschern beobachtet worden. Aber mit Unrecht hatte man die Schmelzwärme als eine bestimmte Grösse definieren zu können geglaubt, die einer unmittelbaren Messung fähig sei, auch wenn sie sich über ein gewisses Temperaturintervall erstrecke. Dies würde nur dann möglich sein, wenn der geschmolzene Körper sofort einen mit seinem Anfangszustand identischen Zustand annähme, sobald er nur auf eine hinreichend niedrige Temperatur gebracht wird.

Diese Identität des Zustandes existiert aber für das frisch erstarrte Chloralhydrat trotz seines krystallinischen

schen Ansehens nicht. Viele andere Körper, z. B. Wachsorten und Harze, zeigen ein ähnliches Verhalten.

5. Es handelt sich hier, was ausdrücklich hervorgehoben werden mag, um einfache physikalische Veränderungen, die der veränderlichen Plasticität der kampferartigen und harzartigen Körper zugeschrieben werden müssen, und nicht um Substanzen, die wie der Schwefel bei höherer Temperatur in einen ganz neuen isomeren Zustand übergehen, den sie nach dem Erstarren beibehalten.

6. Die Messung der Wärmearbeit, die beim Uebergang von einem Aggregatzustand in den anderen geleistet wird, geschieht übrigens in beiden Fällen in derselben Weise, und dieselbe Methode findet auch in allen Fällen Anwendung, wo durch freiwilliges Erstarren oder durch Ausscheidung aus einem Lösungsmittel (Verdampfung, Koagulation, Fällung) feste Körper mit verschiedenen Eigenschaften entstehen.

Diese Methode stützt sich auf den Satz von den langsamen Reaktionen (S. 4) und besteht darin, dass man den Körper in einen bestimmten Endzustand überführt, dessen Identität in allen Fällen durch thermische Messungen nachgewiesen wird.

Das Chloralhydrat z. B. lässt sich dadurch in einen identischen Endzustand überführen, dass man es in Wasser löst. Man muss sogar noch weiter gehen und die Identität der Lösungen nachweisen, die mit verschiedenen Proben des Körpers hergestellt sind, nachdem derselbe gewisse Bedingungen durchlaufen hat. Beim Chloralhydrat geschieht dies dadurch, dass man es in wässriger Lösung mit Kali zersetzt. Es wird in Kaliumformiat und Chloroform verwandelt und hierdurch wird ein unter allen Umständen identischer Endzustand erzielt.

7. Im allgemeinen ist die Schmelzwärme der Körper die einzige genau bestimmte Grösse, auch dann noch, wenn es sich um einen krystallisierten und hinreichend lange Zeit aufbewahrten Körper handelt. Die Erstarrungswärme dagegen ist eine Grösse, die sich häufig mit den Bedingungen der vorhergegangenen Erwärmung ändert.

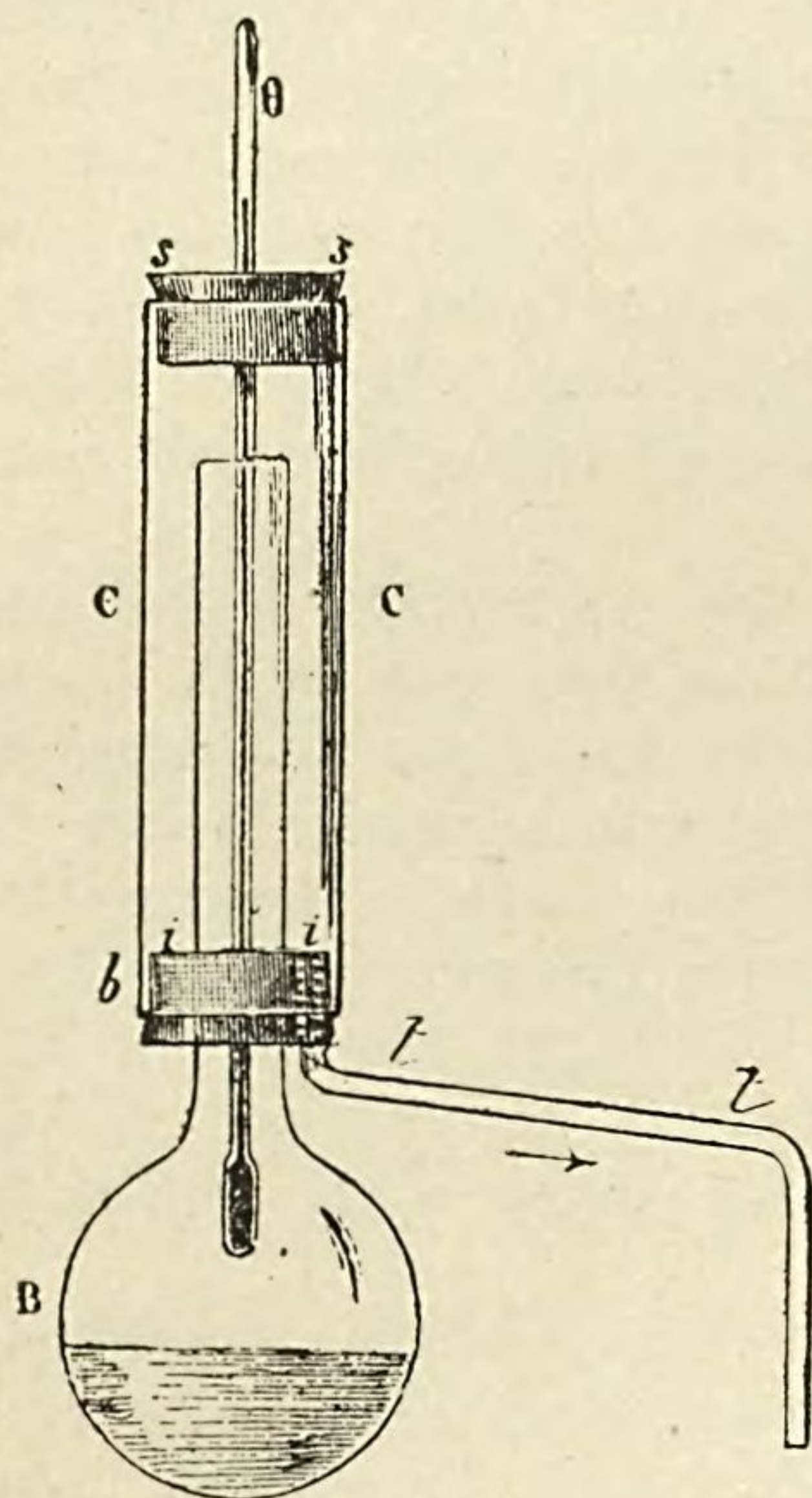
8. Man wird bemerken, dass die Messung der Schmelzwärme selten in unabhängiger Weise geschieht. Das, was

gemessen wird, ist die Wärmemenge, welche von einem Körper abgegeben wird, während er ein bestimmtes Temperaturintervall durchläuft, welches den Schmelzpunkt einschliesst. Daher ist es notwendig, für die dem Schmelzen vorhergehenden und nachfolgenden Temperaturen die spezifische Wärme des Körpers für den festen, beziehungsweise flüssigen Zustand zu kennen (S. 50 u. 55).

VII. Verdampfungswärme.

1. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit wird dadurch gemessen, dass man den Dampf derselben in einem

Fig. 10.



Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit. so erhält man auch leicht

vom Kalorimeterwasser umgebenen Gefäss verdichtet. Man bestimmt die Wärme, welche von einem bekannten Gewicht der verdichteten Flüssigkeit abgegeben wird. Diese Wärme ist die Summe zweier anderer Wärmemengen, der während der Kondensation an das Kalorimeter abgegebenen Verdampfungswärme und der von der Flüssigkeit während des Erkaltens von der Verdichtungstemperatur bis auf die gewöhnliche Temperatur abgegebenen Wärme.

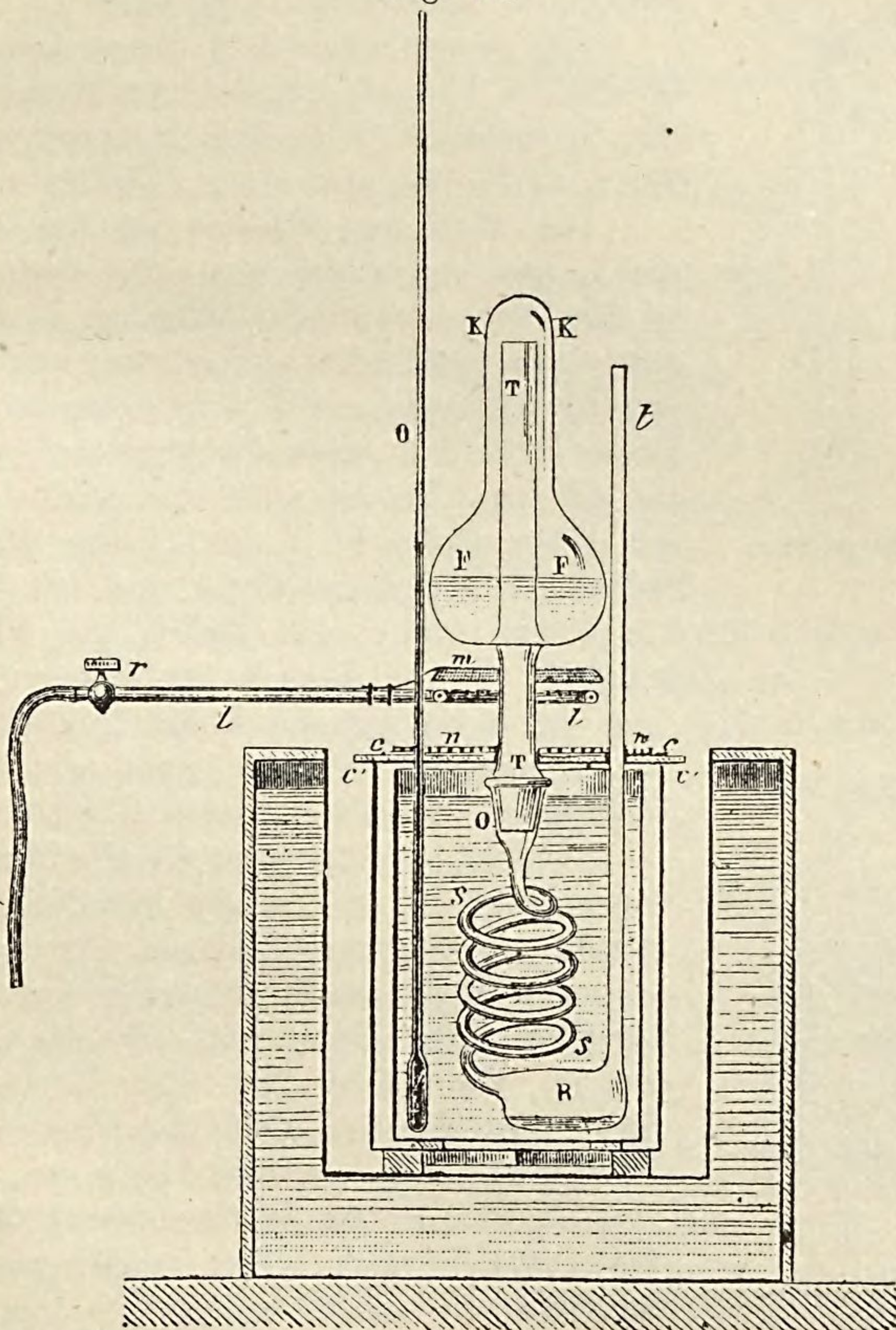
Die letztere wird durch das Produkt aus der mittleren spezifischen Wärme der Flüssigkeit und dem durchlaufenen Temperaturintervall gemessen. Wenn man daher diese spezifische Wärme durch einen besonderen Versuch ermittelt, den Wert der Verdampfungswärme.

Ich will nur die von mir benutzten Apparate be-

schreiben, welche zur Messung der Verdampfungswärme unter gewöhnlichem Druck dienen.

2. Man hat zunächst den Siedepunkt der Flüssigkeit zu bestimmen, da derselbe, wie sich später zeigen wird, für

Fig. 11.

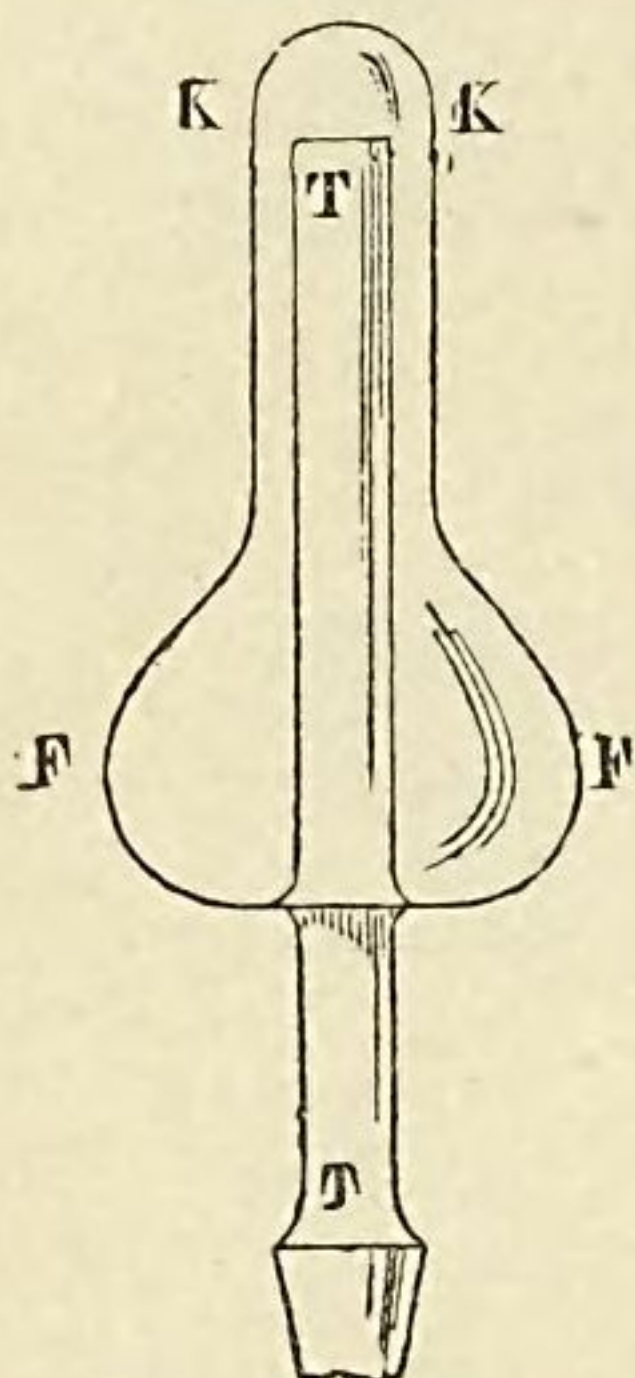


Apparat zur Messung der Verdampfungswärme.

die Rechnung bekannt sein muss. Der Siedepunkt lässt sich sehr leicht und sehr genau mittelst des in Fig. 10

abgebildeten Apparates bestimmen. Weder die Einrichtung, noch der Gebrauch des Apparates, der durchaus keine Schwierigkeit bietet, bedarf einer näheren Beschreibung.

Fig. 12.



Siedegefäß.

3. Die Messung der Verdampfungswärme wird mittelst des in Fig. 11 abgebildeten Apparates ausgeführt.

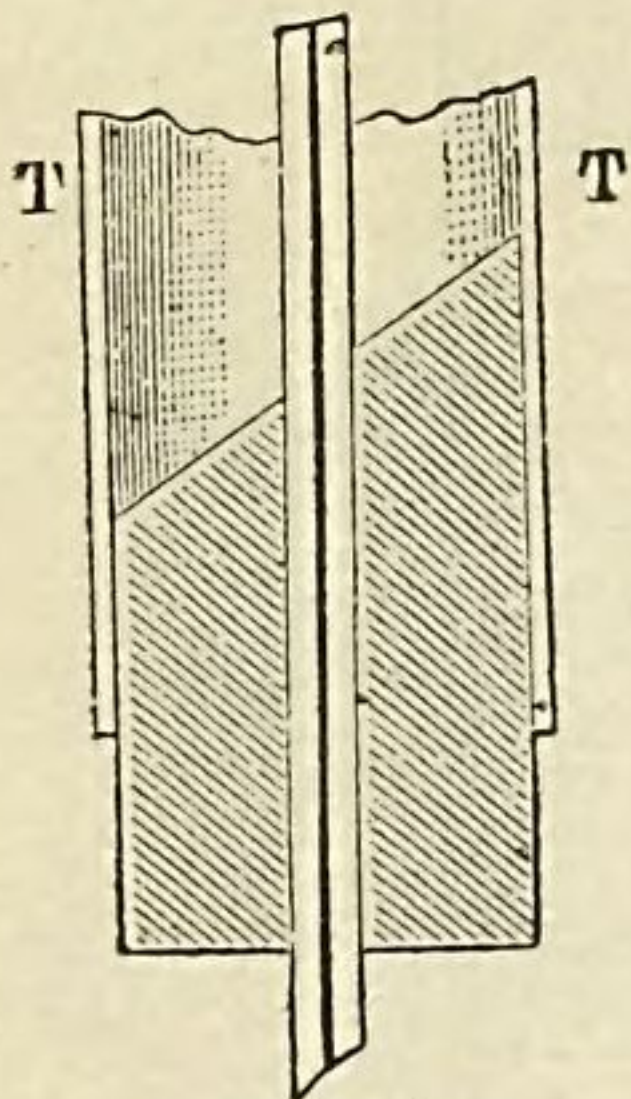
Ein wesentlicher Teil dieses Apparates ist das in Fig. 12 abgebildete Siedegefäß. Die Flüssigkeit ist in dem flaschenförmigen Raum enthalten, den sie zur Hälfte anfüllt.

Der Hals der Flasche ist bei *K* mit der Lampe zugeschmolzen. Der Boden hat in der Mitte eine runde Oeffnung, in welche von einem geschickten Glasbläser ein dünnwandiges Glasrohr *TT* eingeschmolzen ist. Dieses Rohr hat einen Durchmesser von 10 bis 12 mm. Es ist an beiden Enden offen; das obere Ende ist 8 bis 12 mm von der Spitze der Flasche entfernt und der untere

Teil reicht 40 bis 50 mm unter den Boden der Flasche.

Um die Flüssigkeit in die Flasche zu bringen, hält man die letztere mit der Mündung des Rohrs *T* nach oben in geneigter Stellung und giesst die Flüssigkeit mittelst eines Trichters ein.

Fig. 13.



Stopfen.

Darauf trocknet man die Mündung und verschliesst sie mit einem Stopfen (Korkstopfen oder eingeschliffener Glasstopfen), in dessen Mitte ein Kapillarrohr eingelassen ist (Fig. 13). Dann wird das Ganze gewogen. Der Ueberschuss über das Gewicht der leeren Flasche giebt das Gewicht der Flüssigkeit, etwa 80 bis 100 g an.

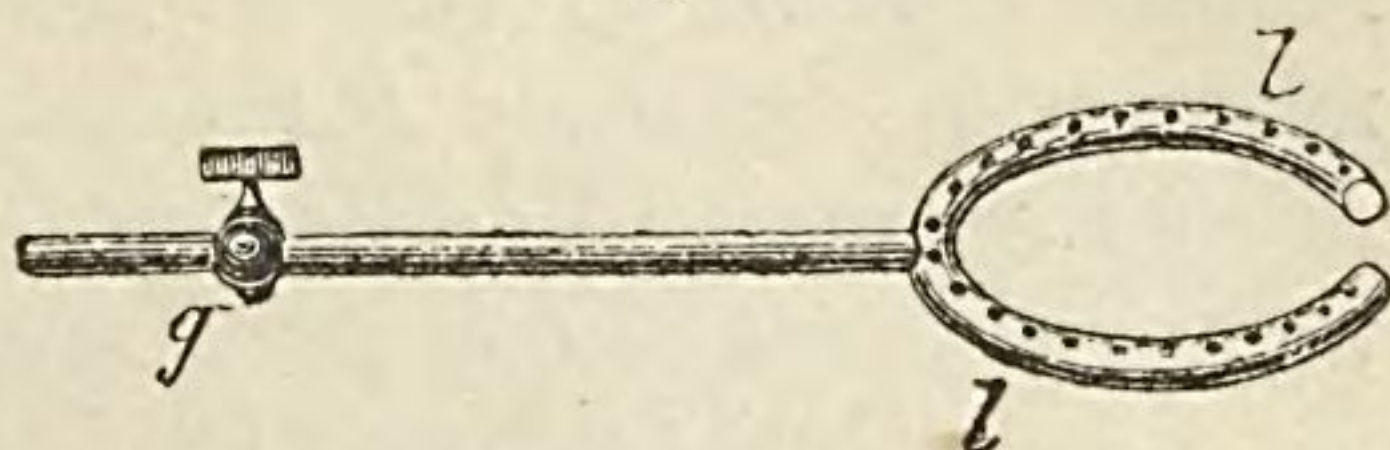
In Fig. 14 ist der Brenner abgebildet, der sogleich noch näher beschrieben werden soll.

Fig. 15 stellt den Kondensator vor. Derselbe besteht aus einem weiten Rohr *oo*, in welches die Mündung des Rohrs *T* eingeschliffen ist.

Die Fortsetzung des Rohrs *oo* bildet das Schlangen-

rohr *ss*, welches sich an den oberen Teil des Reservoirs *R* von ungefähr 100 ccm Inhalt anschliesst. An der anderen Seite ist dieses Reservoir, ebenfalls mit seinem oberen Teil, an das lange enge Rohr *tt* angeschmolzen, welches während des Versuches aus dem Kalorimeter hervorragt.

Fig. 14.

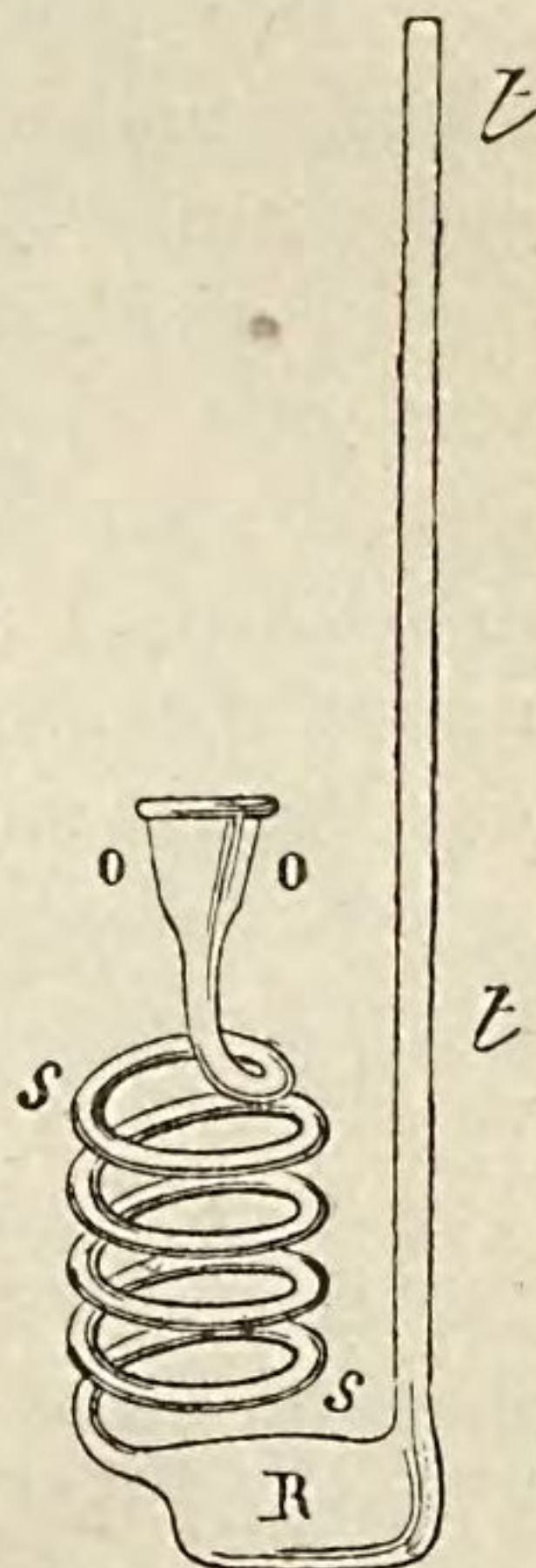


Brenner.

Nachdem der Apparat aufgestellt, die Flasche mit dem Kondensator verbunden und bei *K* in einem mit Kork belegten Halter eingeklemmt worden ist, der der Einfachheit halber in der Figur weggelassen ist, werden in den Zwischenraum zwischen dem Boden der Flasche und dem Kalorimeter die folgenden Teile eingesetzt (Fig. 11).

Fig. 15.

1. Ein aus zwei über einander liegenden Blättern dünner Pappe bestehender Schirm *cc*, der auf dem Rand meiner Kalorimeterumhüllung ruht. Jedes dieser beiden Blätter besteht aus zwei Hälften, deren jede einen halbkreisförmigen Ausschnitt hat, die sich zu einer kreisförmigen Oeffnung ergänzen, wenn die beiden Hälften an einander gelegt werden. Diese Oeffnung umfasst mit gelinder Reibung das Rohr *T*. Das zweite Blatt wird so auf das erste gelegt, dass die Trennungslinie der beiden Hälften des zweiten Blattes auf der Trennungslinie des ersten Blattes senkrecht steht.



Kondensator.

Die Grösse dieses Schirmes wird so gewählt, dass er zwei Drittel der Oeffnung des Kalorimeters bedeckt. Das letzte Drittel bleibt unbedeckt und gestattet die Einführung des Thermometers, welches zugleich als Rührer dient.

2. Ein doppeltes Drahtgewebe *nn*, welches am Rand umgebogen ist, damit es den Papierschirm, den es gegen die Einwirkung des Gasbrenners schützen soll, nur in einigen Punkten berührt.

3. Ein in Fig. 14 besonders abgebildeter Gasbrenner, bestehend aus einem hohlen Ring ll mit 8 bis 10 Löchern und einem Ausschnitt, durch den beim Einsetzen des Brenners das Rohr TT in den Ring eintritt. Der Durchmesser dieses Ringes darf nicht viel grösser sein als die Hälfte des Durchmessers der Flasche FF , damit lokale Ueberhitzungen vermieden werden. Der Brenner ist mit einem Hahn r versehen und wird durch ein in der Figur weggelassenes Stativ gehalten.

4. Ein zweites Drahtgewebe m trennt noch den Brenner von dem Boden der Flasche. Dasselbe befindet sich in einiger Entfernung vom Brenner sowie von dem Boden der Flasche. Es wird durch einen Draht, der die rechtwinklig umgebogenen Ecken verbindet, auf dem Gaszuleitungsrohr oder in anderer Weise befestigt.

Der gesamte Zwischenraum zwischen dem Boden der Flasche und der Oberfläche des Kalorimeterwassers darf nicht grösser als 35 bis 40 mm sein.

Fig. 11 stellt den vollständig zusammengestellten Apparat vor, wie er zur Ausführung des Versuchs gebraucht wird. Der in der Flasche sich bildende Dampf strömt zuerst durch das Rohr KK und dann durch das Rohr TT . Durch die ununterbrochene Zirkulation im Umhüllungsrohr KK wird der Dampf vor Abkühlung geschützt und auf der seiner normalen Temperatur entsprechenden Spannung gehalten. Dies ist bis auf den Boden der Flasche der Fall. Von da ab verdichtet er sich per descensum in dem Schlangenrohr. Vor dem Eintritt in das Schlangenrohr durchströmt er eine Strecke von nur 35 mm, in welcher die Strahlung der Gasflamme eine Verdichtung verhindert, ohne eine merkliche Ueberhitzung zu erzeugen, wenn die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden erhalten wird.

4. Der Versuch wird nun in folgender Weise ausgeführt.

Erste Periode. Man stellt den Apparat in der durch Fig. 11 veranschaulichten Weise zusammen, entzündet das Gas, um in wenigen Minuten das Wasser zum Sieden zu erhitzen, und beobachtet von Minute zu Minute unter beständigem Umrühren das Thermometer. Durch die Nähe der Gasflamme wird das Kalorimeterwasser trotz der Schirme

erwärmt. Ein Vorversuch, der ohne Sieden des Wassers ausgeführt wird, lehrt, wie die verschiedenen Teile des Apparates angeordnet werden müssen, damit die Erwärmung des Kalorimeterwassers durch Strahlung eine möglichst geringe ist. Wenn das Kalorimeter 800 bis 900 g Wasser enthält, so steigt bei einem gut ausgeführten Versuch die Temperatur desselben höchstens um 1 bis 2 hundertstel Grad per Minute. Die Erwärmung lässt sich sogar noch mehr reduzieren.

Nachdem der Apparat aufgestellt ist, schreitet man zur Ausführung des eigentlichen Versuchs bis zum Beginn des Siedens. Die während dieser ersten Periode gemachten Thermometerbeobachtungen braucht man für die Rechnung, indem sich aus ihnen der Wert der Korrektur ergibt, die dazu dient, die während der zweiten Periode, der Periode des Siedens, erhaltenen Zahlen zu verbessern.

Zweite Periode. Nach Verlauf einiger Minuten beginnt das Wasser in der Flasche zu sieden. Der Dampf verdichtet sich anfangs in *KK*, dann dringt er in das Rohr *TT* ein und verdichtet sich im Schlangenrohr unter der Oberfläche des Kalorimeterwassers. Man rührt dieses Wasser ununterbrochen um, bis die Temperatur um 3 bis 4 Grad gestiegen ist, was nach drei bis vier Minuten eintritt. Das Gewicht der in der Flasche verdampften und in dem Schlangenrohr verdichteten Flüssigkeit beträgt für die meisten organischen Substanzen 20 bis 30 g. Dies ist die zweite Periode des Versuchs.

Die Gestalt und Grösse des Reservoirs muss eine solche sein, dass kein Tröpfchen der Flüssigkeit in das Rohr *tt* eintreten kann, da es aus demselben leicht ausgeschleudert werden könnte.

Dritte Periode. Man löscht die Gasflamme aus und fährt mit der Beobachtung des Thermometers fort.

Nachdem man die Flasche entfernt und die Mündung des Schlangenrohrs mit einem Stopfen verschlossen hat, wird der Gang des Thermometers alsbald regelmässig, d. h. übereinstimmend mit dem Gang des Thermometers, den man beobachtet, wenn man es in demselben Kalorimeter in eine gleich grosse Wassermenge hängt, deren Temperatur gleich

der Endtemperatur des Versuchs ist, aber ohne dass die Schirme vorher erhitzt worden sind. Dieser Gang muss durch vorangegangene Versuche genau ermittelt sein.

5. Hiermit ist der Versuch beendet. Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärme wird leicht in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

Man berechnet die in der mittleren Periode vom Kalorimeter aufgenommene Wärme, zieht von derselben die durch Strahlung aufgenommene Wärme ab, die sich aus den Beobachtungen der ersten Periode ergibt, und addiert die während der letzten Periode aufgenommene Wärme. Diese letztere Wärmemenge erhält man, indem man den absoluten Wert des Wärmeverlustes berechnet, den man während einer regelmässigen Abkühlung bei einem unter gleichen Umständen in blanco ausgeführten Versuch beobachtet, und von diesem den in derselben Zeit während der dritten Periode wirklich beobachteten Wärmeverlust abzieht.

Auf diese Weise erhält man die gesamte an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge. Bei meinen Beobachtungen war diese Wärmemenge von der während der mittleren Periode abgegebenen Wärme nur um einige hundertstel ihres Gesamtwertes verschieden, da die Korrekturen der Vorperiode und der Nachperiode gering und von entgegengesetzten Vorzeichen waren.

Wenn die Abweichungen beträchtlicher waren, mussten die gewonnenen Zahlen verworfen und der Versuch unter günstigeren Bedingungen wiederholt werden.

6. Das Gewicht der verdampften Flüssigkeit erhält man durch eine Wägung oder vielmehr durch zwei Wägungen, die sich gegenseitig kontrollieren, die der Flasche und die des Kondensators. Nachdem der Dampf verdichtet und die Luft wieder in die Flasche eingetreten ist, was ungefähr zwei Minuten dauert, entfernt man die Flasche und schliesst das Rohr *T* sofort mit einem feinen Korkstopfen. Dieser Kork muss schief abgeschnitten sein, damit sich die Tröpfchen, die sich vielleicht noch in dem Rohr verdichten, auf der geneigten Korkfläche vereinigen können. Durch die Mitte des Korks geht ein etwas dickes Kapillarrohr, wel-

ches auf beiden Seiten etwas hervorragt und durch welches die Luft eintreten kann, während sich die Flüssigkeit abkühlt.

In Fig. 13 ist dieser Kork in etwas grösserem Massstab als die übrigen Teile des Apparates abgebildet.

Bei manchen Versuchen, z. B. mit Salpetersäure und Brom, durch die der Kork angegriffen wird, muss statt dessen ein eingeschliffener Glasstopfen benutzt werden.

Nachdem sich die Flasche eine viertel Stunde lang abgekühlt hat, wird sie gewogen. Der Gewichtsverlust giebt das Gewicht der verdampften Flüssigkeit an.

Zur Kontrolle wird der Kondensator aus dem Kalorimeter herausgenommen, verkorkt, getrocknet und gewogen. Hierdurch erhält man das Gewicht der verdichteten Flüssigkeit, welches gleich dem Gewicht der verdampften Flüssigkeit sein muss.

Die Unterschiede, welche sich bei meinen Beobachtungen ergaben, waren bei 20 bis 30 Gramm der verdampften Flüssigkeit nicht grösser als 5 bis 6 Centigramm. Diese geringen Unterschiede werden durch geringe Verluste an Flüssigkeit und Dampf verursacht, die nicht zu vermeiden sind. Bei den Rechnungen habe ich das Mittel aus beiden Gewichten benutzt.

7. Die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme ist die Gesamtwärme, welche der Dampf abgegeben hat, während er aus dem gasförmigen Zustand von der Temperatur t in den flüssigen Zustand von der Temperatur t' des Kalorimeters überging.

Bestimmt man nun mit Hilfe des auf S. 51 beschriebenen Apparates oder nach einem anderen Verfahren die spezifische Wärme der Flüssigkeit für das Temperaturintervall von t' bis etwas unterhalb t , so kann man die Wärme berechnen, die der Körper im flüssigen Zustand an das Kalorimeter abgegeben hat. Indem man diese Wärmemenge von der Gesamtwärme abzieht, erhält man genau die Verdampfungswärme der Flüssigkeit selbst.

8. Zuweilen entsteht bei der Verdichtung eines Dampfes ein flüssiger oder fester Körper, der sich, wie das Chloral-

hydrat, noch nicht in einem bestimmten Endzustand befindet.

In diesem Fall nimmt man mit dem verdichteten Körper sofort eine Umwandlung vor, durch welche er in einen zweifellos bestimmten Endzustand übergeführt wird (S. 61).

Wenn man einen Dampf verdichtet, der sofort den festen Zustand annimmt und infolge dessen das Schlangengerohr verstopft, so kann man die ganze Kondensationsvorrichtung weglassen und das Rohr *T* direkt in die Oberfläche des Kalorimeterwassers eintauchen, während dieses fortwährend umgerührt wird. Das Wasser kann rein sein oder auch ein geeignetes Reagens, z. B. Kali oder Salzsäure enthalten.

9. Die Anwendung der beschriebenen sehr genauen Methoden ist zuweilen mit Schwierigkeiten verbunden, wenn es sich um sehr flüchtige Flüssigkeiten handelt, die sich bei gewöhnlicher Temperatur verdichten, namentlich wenn diese Flüssigkeiten nur in spärlicher Menge zur Verfügung stehen oder wenn die Einatmung der Dämpfe gefährlich ist, wie bei Cyanchlorid, Blausäure, Untersalpetersäure, Borchlorid u. s. w. In solchen Fällen kann man die Verdampfungswärme nach einem einfacheren, aber weniger genauen Verfahren bestimmen. Man wägt 6 bis 20 g der Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen dünnwandigen Glaskugel ab und bringt dieselbe auf den Boden eines weiten dünnwandigen Glasrohrs, welches mit einem Schlangengerohr verbunden und in ein Kalorimeter eingetaucht ist. Das weite Rohr ist durch einen Kork verschlossen, durch den ein kleines Rohr hindurchgeht, vermittelt dessen man einen trockenen Luft- oder Stickstoffstrom eintreten lassen kann. Das Schlangengerohr ist an seinem anderen Ende mit einem Aspirator von 12 bis 15 Liter Inhalt verbunden, dessen Wasser die zur Absorption oder Zerstörung der gefährlichen Dämpfe erforderlichen Reagentien enthält.

Dem Kalorimeterwasser (500 g) giebt man eine Temperatur, die etwas unter dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit liegt.

Man setzt den Apparat zusammen, bringt die Kugel in das weite Rohr, lässt dieses eine hinreichende Zeit im Kalorimeterwasser stehen, füllt das weite Rohr mit trockener Luft oder trockenem Stickstoff und saugt dann vermittelt des Aspirators einen trockenen Gasstrom durch das Rohr.

Man beobachtet den Gang des Thermometers.

Dann zerbricht man die Glaskugel durch heftige Bewegung des weiten Rohrs oder noch besser vermittelt eines Glasstäbchens, das mit einem zweiten, im Kork steckenden Glasstäbchen durch einen Gummischlauch verbunden ist.

Die flüchtige Flüssigkeit verdampft sofort in dem weiten Rohr und wird durch den trockenen Gasstrom in den Aspirator gesogen. Man reguliert die Wirkung des Aspirators, rührt das Kalorimeterwasser um, welches sich sofort infolge der Verdampfung der Flüssigkeit abkühlt, und liest von Minute zu Minute das Thermometer ab.

Der Versuch darf höchstens acht bis zehn Minuten dauern. Wenn die Flüssigkeit vollständig verdampft ist, fährt man noch fünf Minuten fort, um die Korrektur wegen der Abkühlung zu erhalten. Die Rechnung wird nach den gewöhnlichen Regeln ausgeführt.

VIII. Verbrennungswärme.

1. Die bei der direkten Verbrennung der Metalle, des Schwefels, des Wasserstoffs, des Kohlenstoffs und der verschiedenen Arten von Kohle, der organischen Verbindungen vermittelt freien Sauerstoffs und in manchen Fällen vermittelt gasförmigen Chlors u. s. w. entstehende Wärme ist durch zahlreiche Versuche von Lavoisier, Dulong, Favre und Silbermann, Thomsen, vom Verfasser des vorliegenden Werkes und anderen Beobachtern bestimmt worden. Ich habe zu diesem Behufe verschiedene Apparate konstruiert, die sich für diese Bestimmungen besonders gut eignen. Die einfacheren Modelle sind aus Glas angefertigt und sind bei gewissen Verbrennungen, z. B. von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefel u. s. w. leicht zu handhaben. Dagegen ist die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe und der organischen

Verbindungen in derartigen Apparaten eine unvollständige. Dies hat mich veranlasst, ein besonderes Instrument, die sogenannte kalorimetrische Bombe, zu ersinnen, in welcher die Verbrennung bei konstantem Volum in komprimiertem Sauerstoff unter einem Druck von 25 Atmosphären stattfindet.

Ich will zunächst die verschiedenen Apparate beschreiben.

2. Verbrennung fester und flüssiger Körper in einer gläsernen Verbrennungskammer. Für die Verbrennung des Schwefels habe ich eine sehr leichte und geräumige Verbrennungskammer aus dünnem Glas benutzt, und zwar in einer Weise, dass man die Verbrennung und die Produkte derselben deutlich beobachten konnte.

Dieser Apparat ist in Fig. 16 abgebildet. *cccc* ist die gläserne Verbrennungskammer. Sie steht im Innern eines Kalorimeters von derselben Einrichtung wie bei meinen anderen Versuchen.

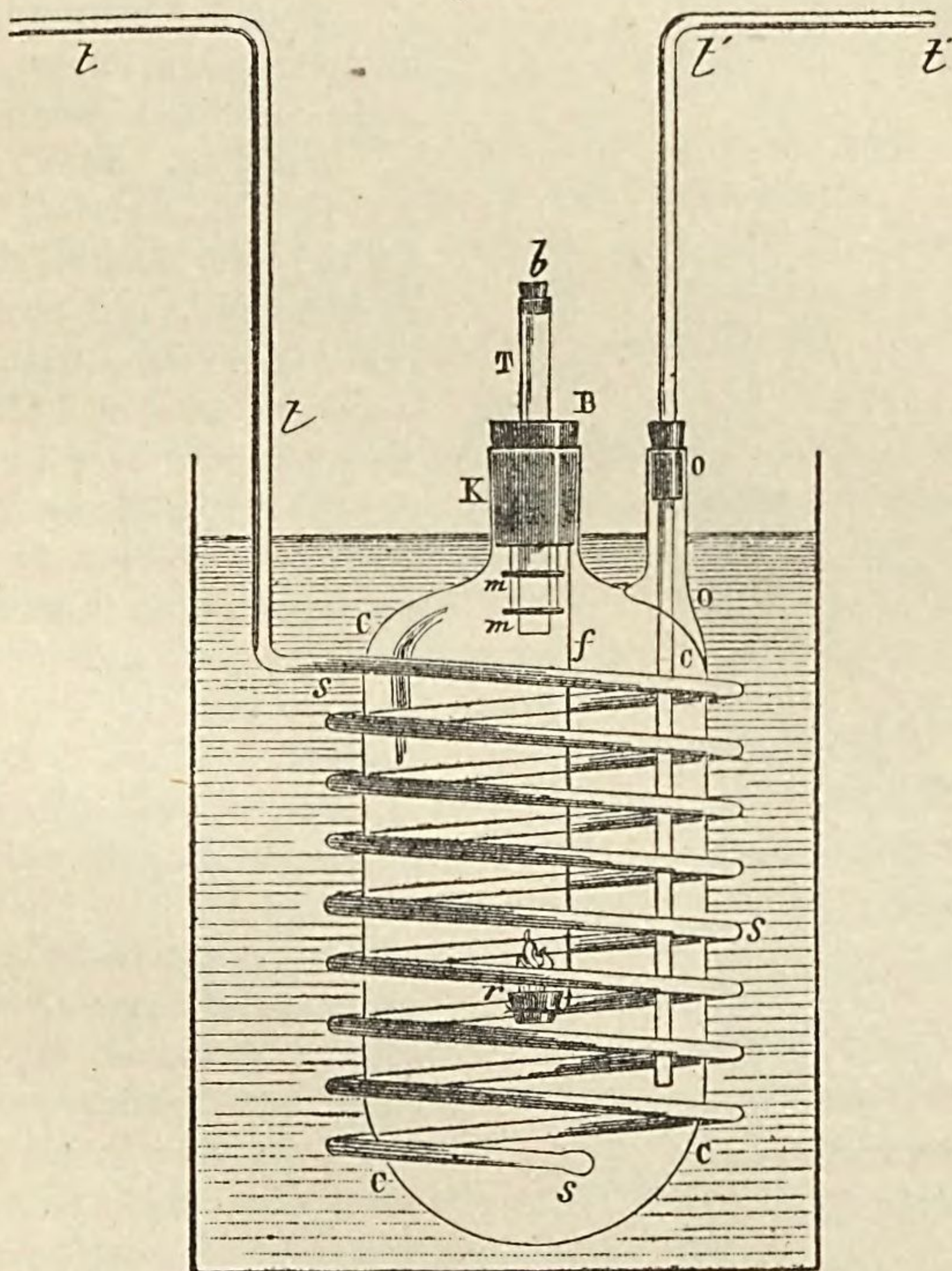
Diese Verbrennungskammer hat die Gestalt eines an den beiden Enden von Kugelhauben begrenzten Cylinders. Nahe am unteren Ende entspringt das um die Kammer herumgewundene Schlangenrohr *sss*, dessen vertikale und dann rechtwinklig umgebogene Fortsetzung *tt* dazu bestimmt ist, die austretenden Gase aus dem Laboratorium wegzuleiten. Am oberen Teil besitzt die Verbrennungskammer zwei vertikale Tubulaturen. In der engeren ist ein rechtwinklig umgebogenes Rohr befestigt, durch welches der trockene Sauerstoff in die Kammer eingeführt wird. Dieser Sauerstoff wird von einem Gasometer geliefert. Die weitere Tubulatur *K* ist durch einen Stopfen *B* geschlossen. In diesen ist ein weites Rohr *T* eingelassen, welches an seinem oberen Ende durch den Stopfen *B* geschlossen ist.

Durch das Rohr *T* wird ein sehr kleines Stückchen glühende Kohle eingeführt, um den Schwefel zu entzünden.

Der Schwefel selbst befindet sich in einem kleinen Porzellantiegel, der durch einen Platindraht *f* festgehalten wird. Dieser Draht ist mit seinem oberen Ende in dem Kork *B* befestigt. Zwei Glimmerblättchen *mm* schützen den Kork vor der Flamme.

Diese Kammer wiegt nur einige Dutzend Gramm, und die Durchsichtigkeit derselben gestattet, die Verbrennung zu beobachten und zu regulieren. Sie wird vollständig bis

Fig. 16.

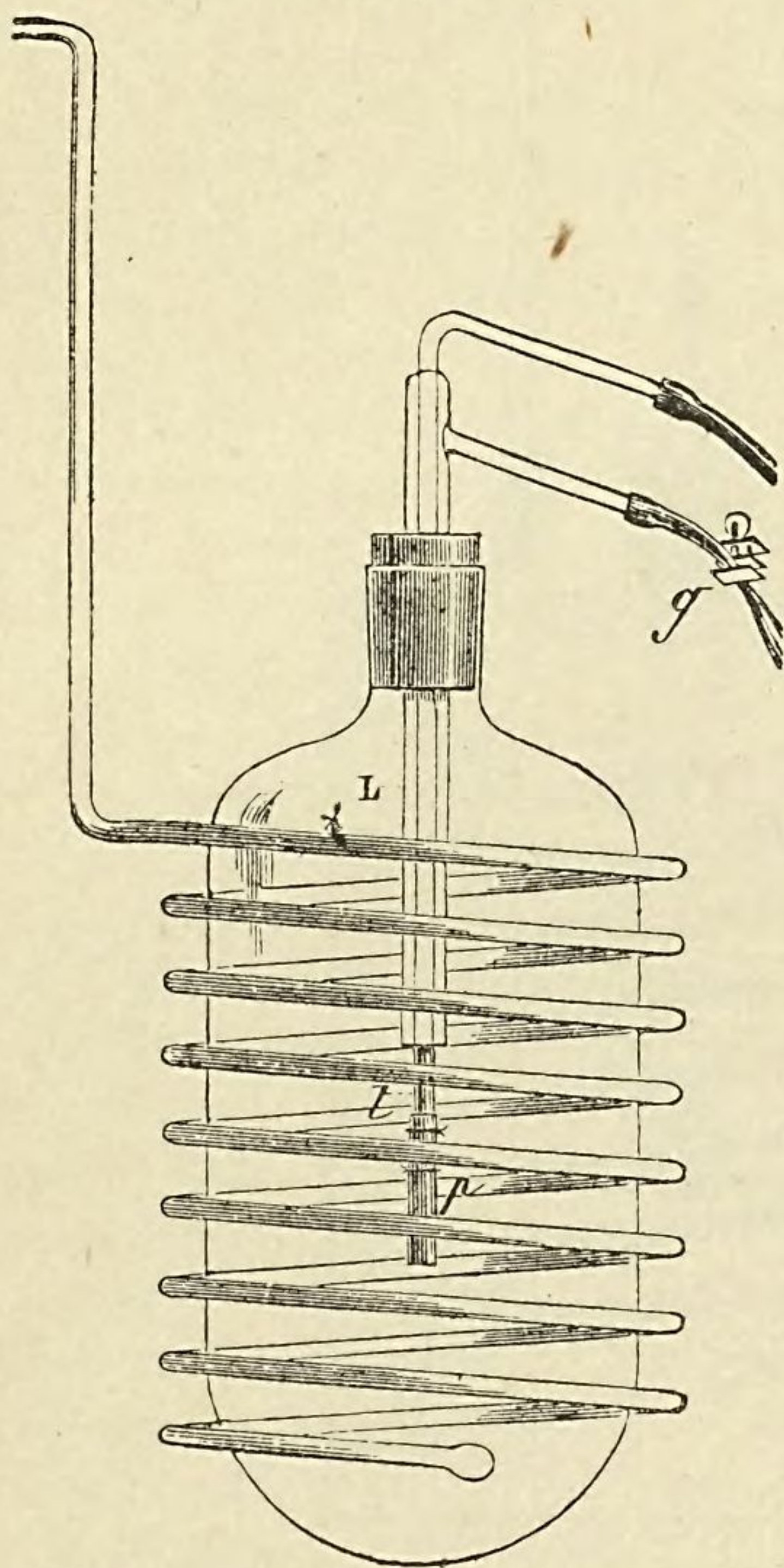


Verbrennungskammer für feste und flüssige Körper.

auf die Tubulaturen in das Kalorimeterwasser eingetaucht. Die Form derselben kann den Bedürfnissen der einzelnen Versuche leicht angepasst werden, da die Anfertigung einer besonderen Kammer für jeden einzelnen Versuch leicht ausführbar und nicht kostspielig ist.

Die Bestimmung der entwickelten Wärme geschieht nach den gewöhnlichen Regeln. Das Gewicht der verbrannten Substanz ist im voraus bekannt und kann kontrolliert werden, indem man die Verbrennungsprodukte in geeigneten Apparaten aufammelt.

Fig. 17.



Glaskammer für Verbrennung von Gasen.

3. Die Verbrennungskammer muss etwas abgeändert werden, wenn man in derselben zwei Gase, z. B. Wasserstoff und Chlor, oder Sauerstoff und Kohlenoxyd, auf einander einwirken lassen will. Man giebt in diesem Fall der Kammer nur eine Tubulatur (Fig. 17), die zwei konzentrische Röhren *L* und *l* aufnimmt, von denen die eine das brennbare Gas, die andere den Sauerstoff zuführt. Diese Röhren endigen unten mit einem dünnen aufgerollten Platinblech *p*.

Nachdem die Kammer in das Kalorimeter eingesetzt ist, nimmt man den Stopfen mit seiner doppelten Tubulatur in die Hand, lässt die beiden Gase eintreten und entzündet sie am Ende der Röhren.

Man reguliert die beiden Gasströme so, dass in

der Luft eine regelmässige Verbrennung stattfindet. Dann bringt man den Stopfen an seine Stelle und setzt die Verbrennung im Innern der kalorimetrischen Kammer fort. Bei dem Versuch mit Wasserstoff und Sauerstoff lässt sich die Verbrennung so regulieren, dass kein Gas aus dem

Schlangenrohr entweicht. Andernfalls muss auf den mitgerissenen Wasserdampf Rücksicht genommen werden. Bei dem Versuch mit Chlor und Wasserstoff empfiehlt es sich, in Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserstoff zu operieren.

Dieselbe Verbrennungskammer kann auch zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen dienen.

4. Auch brennbare Flüssigkeiten kann man in dieser Kammer verbrennen. Man bringt dieselben in eine kleine abgewogene Lampe, die man im Momente des Eintauchens in die mit Sauerstoff gefüllte Verbrennungskammer anzündet. Man unterhält die Verbrennung vermittelt eines Sauerstoffstroms.

5. Die letztere Methode, sowie die anderen Methoden, die man bis vor kurzem zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Kohle, von Kohlenwasserstoffen und von organischen Verbindungen benutzt hat, lassen jedoch viel zu wünschen übrig. Sie bieten aus zwei Gründen in der Praxis grosse Schwierigkeiten. Erstens dauert eine Verbrennung vermittelt eines Sauerstoffstroms ziemlich lange und erfordert daher eine bedeutende Korrektur. Zweitens ist diese Verbrennung niemals vollständig, sondern es entsteht bei derselben regelmässig eine gewisse Menge von Kohlenoxyd, von Kohlenwasserstoffen und anderen Produkten einer unvollständigen Verbrennung. Namentlich der letztere Umstand hat bei den ersten, von Dulong ausgeführten Messungen der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und daher auch bei den älteren Diskussionen über den Ursprung der tierischen Wärme zu erheblichen Irrtümern Veranlassung gegeben.

Favre und Silbermann haben bei ihren vor vierzig Jahren ausgeführten Bestimmungen diese Fehler dadurch zu vermeiden gesucht, dass sie das (von Kohlensäure und Wasserdampf befreite) gasförmige Verbrennungsprodukt beim Austritt aus der kalorimetrischen Kammer über Kupferoxyd srteichen liessen, um sie vollständig zu oxydieren und die neuerdings gebildeten Oxydationsprodukte (Kohlensäure und Wasser) zu wägen. Allein dies Verfahren liefert keine ganz genaue Korrektur, da dieselbe je nach der Natur der brenn-

baren Gase verschieden ausfällt.*) Sie erfordert ausserdem sehr komplizierte Apparate, da die kalorimetrische Verbrennung und die analytische Ergänzungsverbrennung gleichzeitig von zwei verschiedenen Personen ausgeführt werden müssen.

6. Dies Verfahren ist nicht bei festen Substanzen anwendbar, die sich, wie Zuckerarten, Weinsäure, Albumin u. s. w. nicht leicht entzünden. Man hat dieselben mit Kaliumchlorat gemischt zu verbrennen versucht. Allein die in dieser Weise ausgeführten Versuche sind so umständlich und erfordern so bedeutende Korrekturen, dass sie nur unter den Händen äusserst geschickter und geübter Experimentatoren zu guten Resultaten führen können.

7. Es ist mir gelungen, diese Schwierigkeiten durch den Gebrauch der kalorimetrischen Bombe zu umgehen, in welcher bei Anwendung von komprimiertem Sauerstoff und bei konstantem Volum eine vollständige und fast augenblickliche Verbrennung stattfindet. Ich will den Apparat beschreiben und die Bedingungen angeben, unter denen er für alle flüchtigen oder nicht flüchtigen, festen, flüssigen oder gasförmigen organischen Verbindungen brauchbar ist. Die Verbrennung von Gasen muss unter ganz besonderen Bedingungen ausgeführt werden, die an letzter Stelle beschrieben werden sollen. — Zunächst soll der Apparat, d. h. die kalorimetrische Bombe beschrieben werden. Anfangs habe ich sie zur Verbrennung von Gasen benutzt. Einige Jahre später habe ich sie unter Mitwirkung von Herrn Vieille etwas abgeändert, um sie für nicht flüchtige Substanzen brauchbar zu machen. Seitdem habe ich sie noch in mehrfacher Weise vervollkommnet.

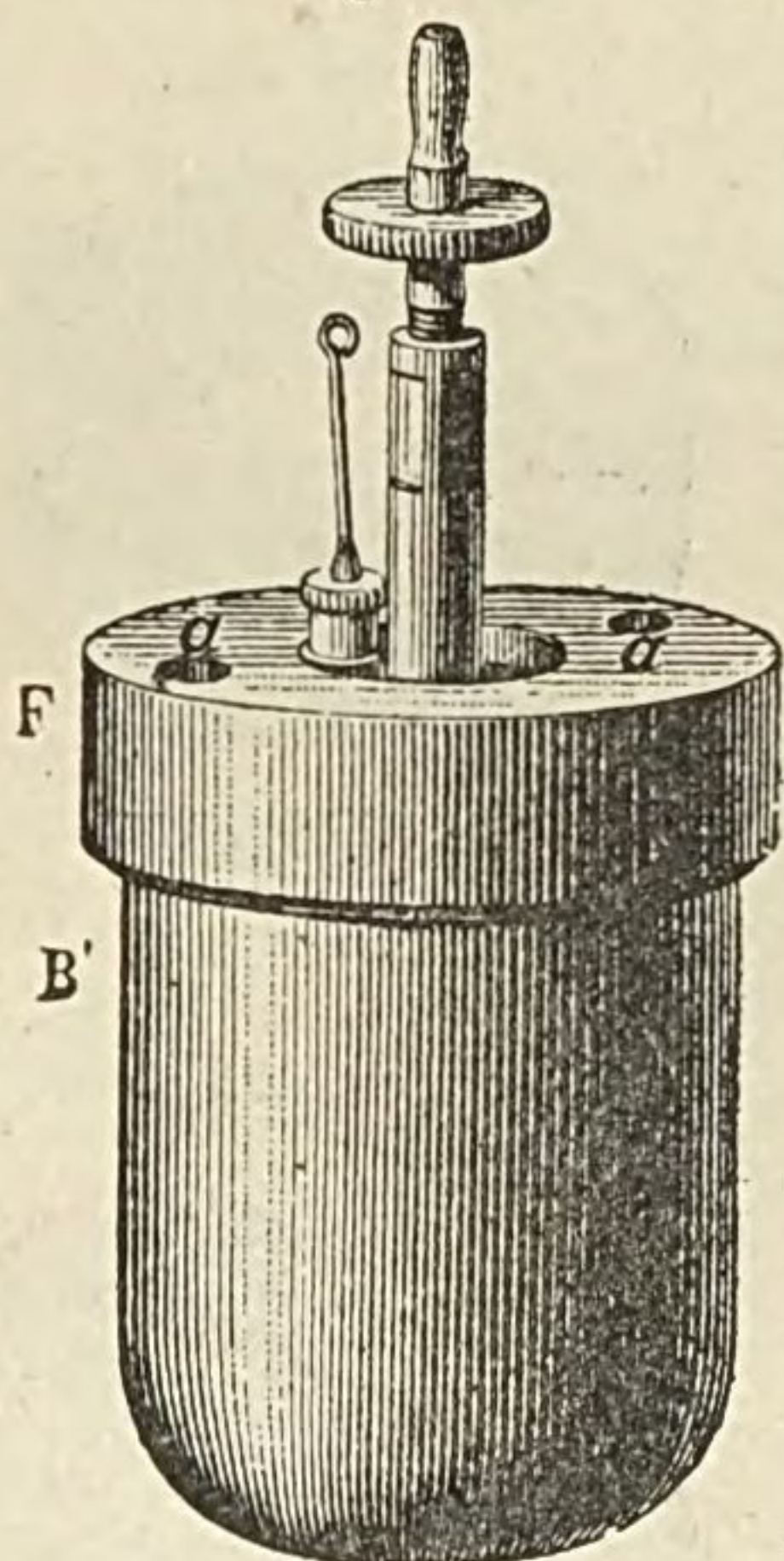
Kalorimetrische Bombe.

8. Dieses Instrument (Fig. 18) besteht aus einem sehr widerstandsfähigen Recipienten (Tiegel) aus Stahl, der äusserlich vernickelt und innerlich mit einer nicht oxydierbaren Schicht von Platin, Gold oder Email überzogen ist. Die

*) Essai de Mécanique chimique, t. I. p. 245.

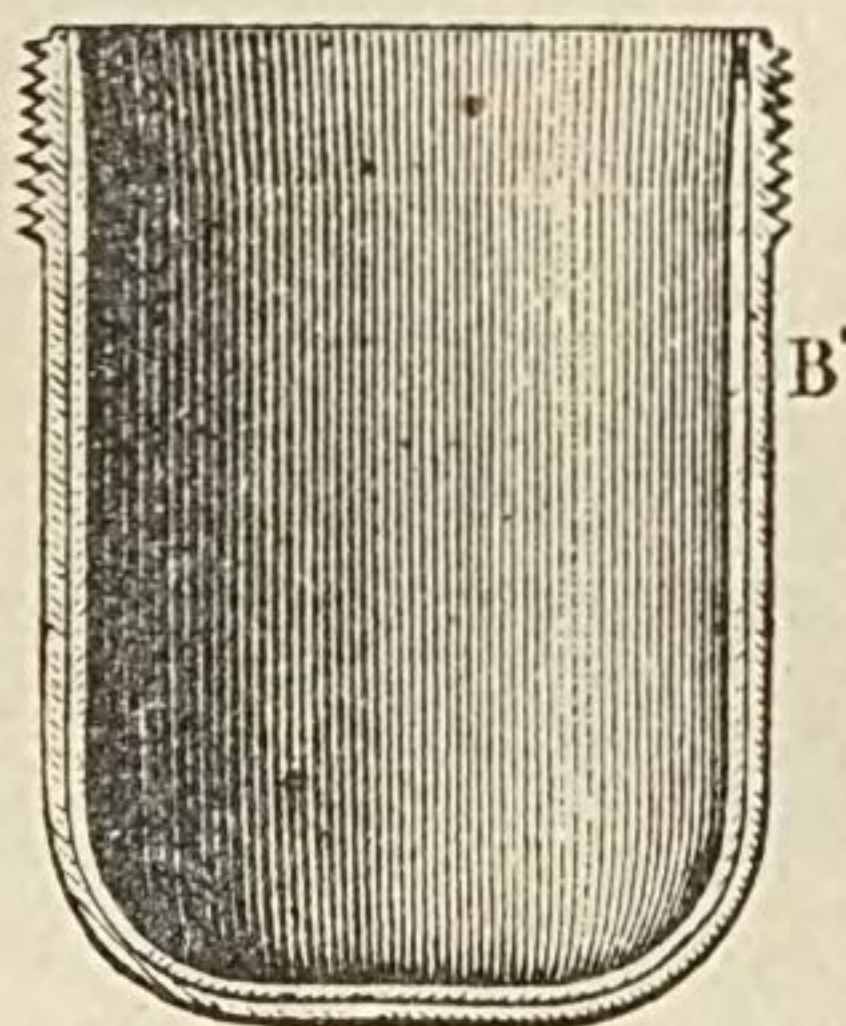
Gold- oder Platinschicht muss eine beträchtliche Dicke haben. Die Anwendung von galvanisch platinierterm Stahl genügt nicht, da derselbe durch die Platinschicht nicht hinreichend

Fig. 18.



Kalorimetrische Bombe.

Fig. 19.

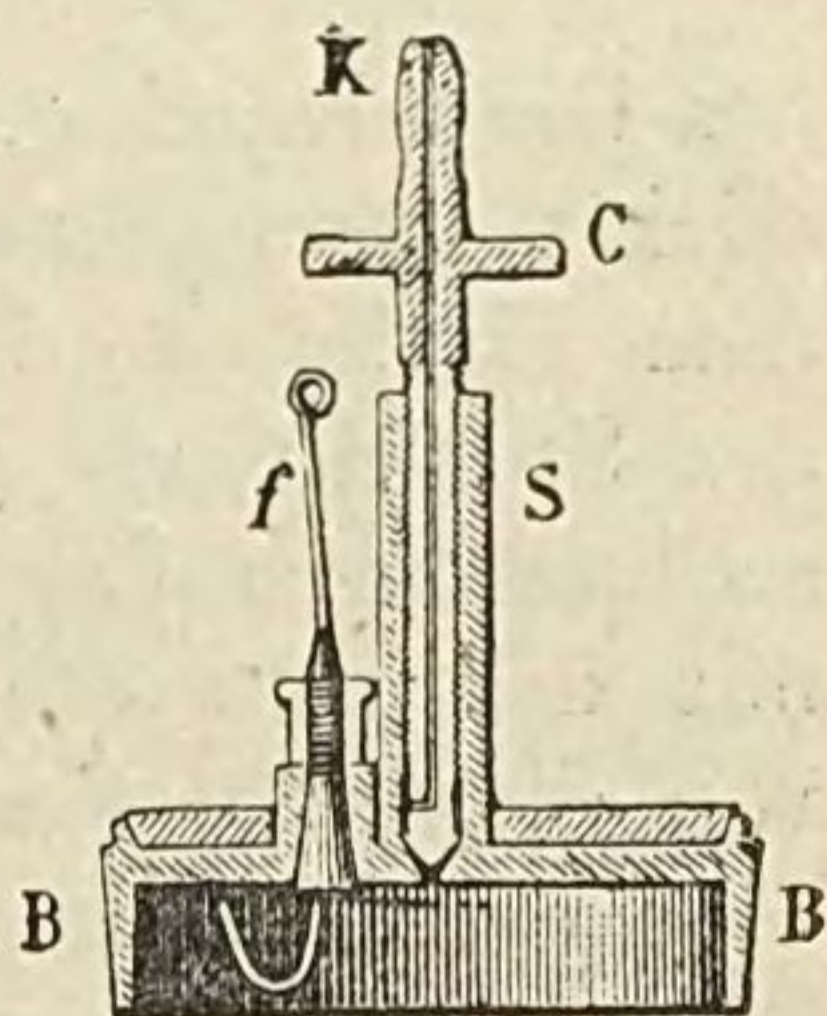


Recipient der Bombe.

gegen die Einwirkung des feuchten Sauerstoffs geschützt ist. Die Oberfläche des Stahls muss mit einer Goldschicht von einem viertel Millimeter Dicke oder mit einer Platinschicht von entsprechender Dicke belegt sein.

Der Recipient (Fig. 19) ist so gearbeitet, dass er einen Druck von 200 bis 300 Atmosphären aushält. Er ist mit einem Deckel (Fig. 20) versehen, der entweder durch Reibung festgehalten (Fig. 21) oder eingeschraubt wird. Sehr zweckmässig ist es, diesen Deckel äusserlich durch ein Stahlstück (Fig. 22) zu befestigen, welches selbst auf die Bombe aufgeschraubt wird. Das Anziehen der Schraube geschieht mittelst eines Schraubenschlüssels (Fig. 23), der nur vor-

Fig. 20.



Deckel der Bombe.

übergehend angesetzt, aber nicht mit in das Kalorimeter eingetaucht wird.

Der Verschluss der Bombe wird durch die Adhäsion

Fig. 21.

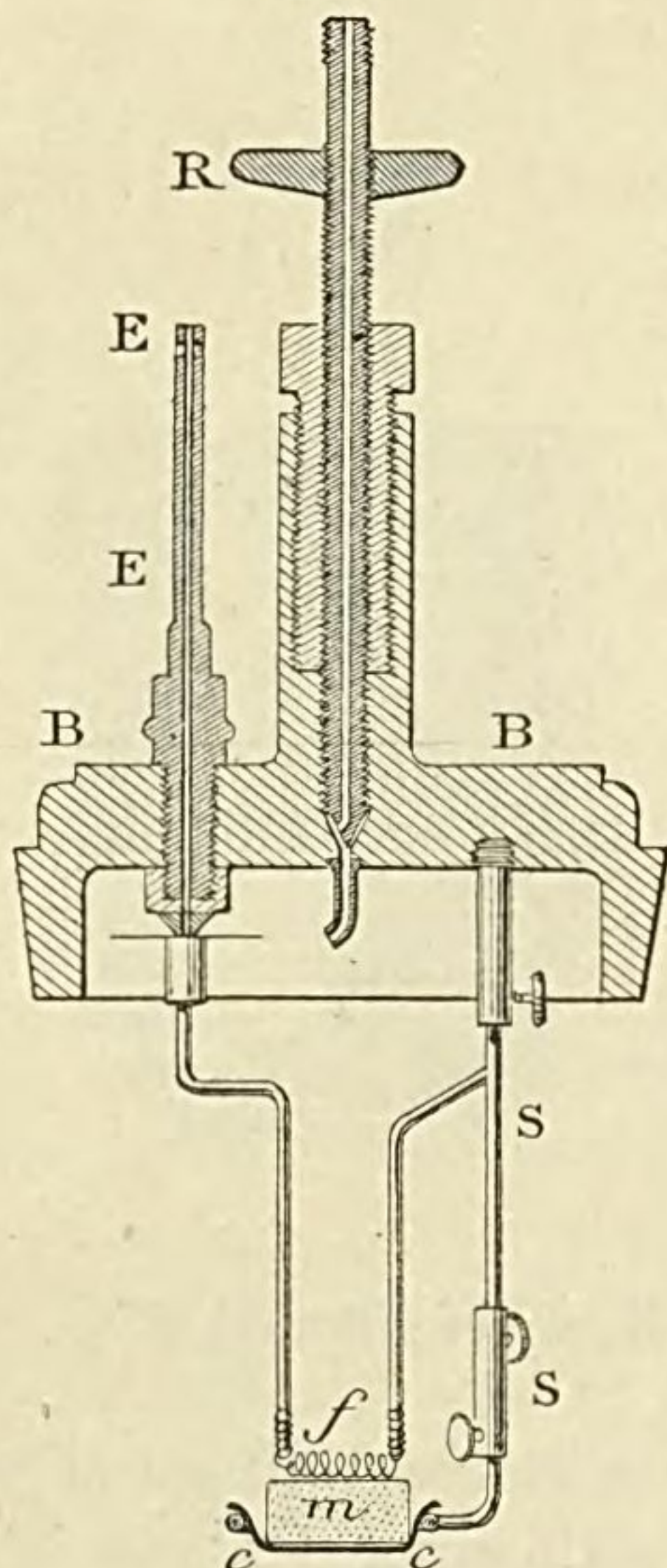
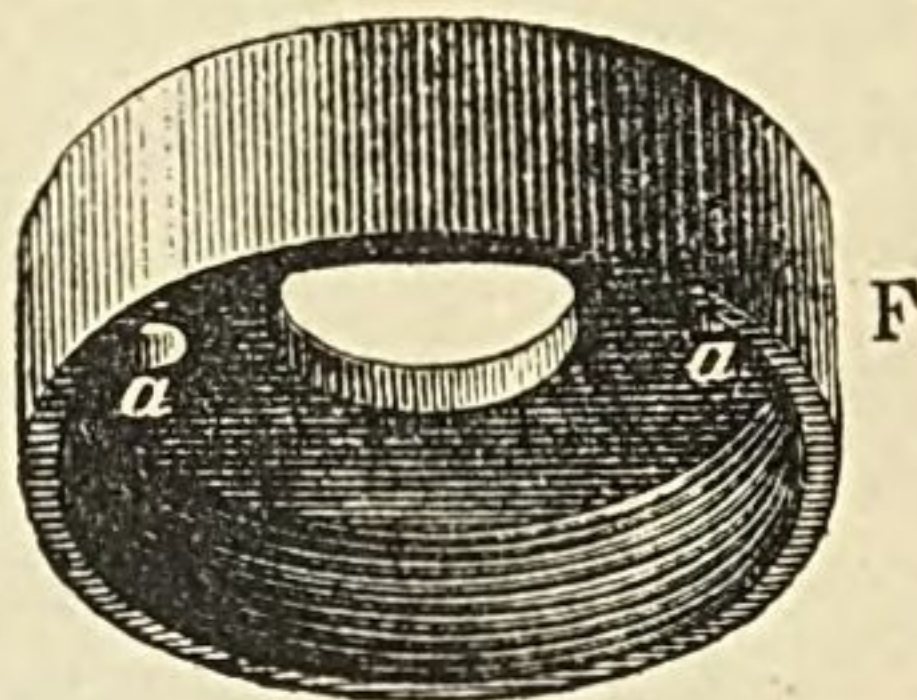
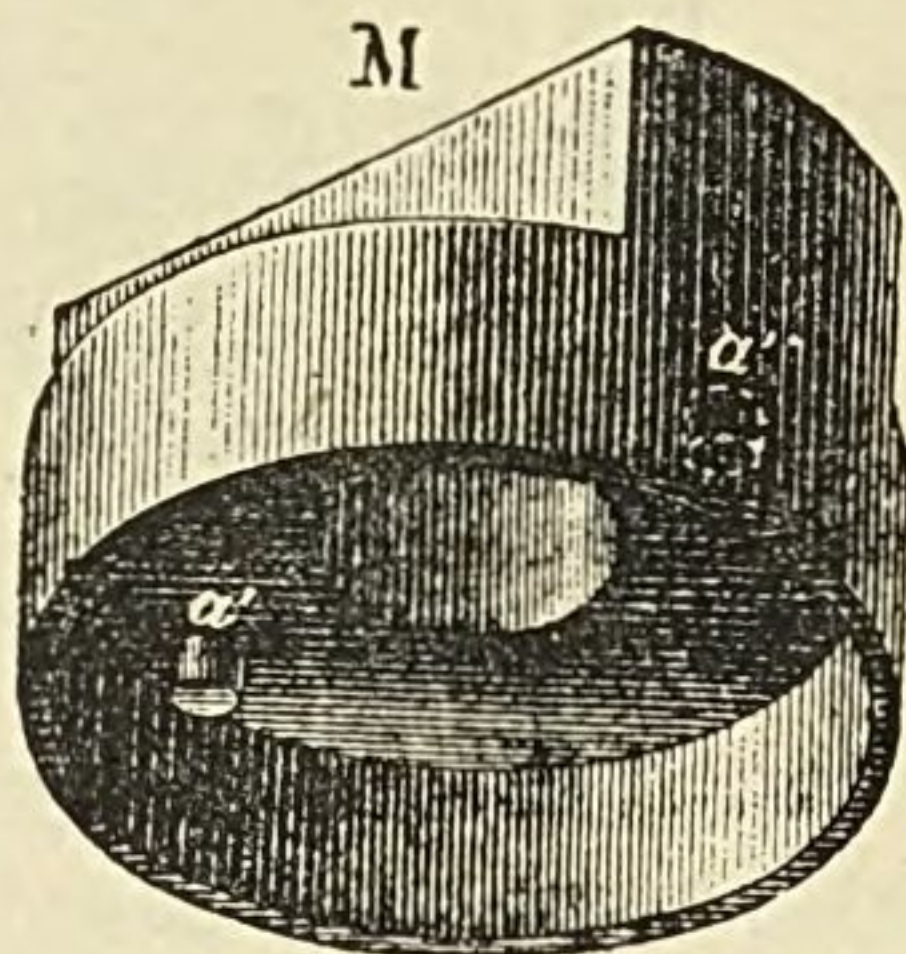


Fig. 22.



Stahldeckel.

Fig. 23.



Schraubenschlüssel.

des Deckelrandes *BB* gegen die Innenseite des Gefäßes bewirkt. Der Kontakt zwischen dem Platin des Deckels und dem Platin des Recipienten wird durch das Aufschrauben des Stahldeckels gesichert. Vervollständigt wird der Verschluss durch eine Spur gallertartiger Kieselsäure oder Vaseline, mit der man die Mündung ringsum bestreicht. Es muss von dieser Substanz eine so geringe Spur genommen werden, dass ein Eindringen in das Innere ausgeschlossen ist. Der Verschluss muss so vollkommen sein, dass weder während des Einpumpens des Sauerstoffs, noch im Augenblick der Detonation eine Gasblase durch das Wasser, in welches die Bombe eingetaucht ist, entweicht. Diese Bedingung ist um

so leichter zu erfüllen, als die Kompression im Innern der Bombe die Adhäsion der Oberflächen zu erhöhen strebt.

Der Verschluss der Bombe lässt sich auch dadurch herstellen, dass man in einem Schraubengang ein dünnes Blättchen aus Blei oder einer anderen zusammendrückbaren Substanz zerdrückt. Es ist sehr wesentlich, dass der Verschluss der Bombe hermetisch ist.

In die Mitte des Deckels ist eine kleine Oeffnung gebohrt, und über dieser Oeffnung erhebt sich das Rohr *S*, welches die Führung der Schraube *C* bildet. Dieselbe dient als Ventil und ist an ihrem oberen Ende mit einem runden Kopf versehen, vermittelt dessen sie bewegt wird. Ein zweites, seitliches Rohr nimmt ein Aufsatzstück von Elfenbein auf, welches dazu dient, den Platindraht *f*, der mit einem kurzen Schraubengewinde in dem Elfenbein befestigt ist, zu isolieren. Diese Isolierung lässt sich auch in einer etwas anderen Weise erreichen (Fig. 21), die später (S. 90) beschrieben werden wird. Um Gase zu entzünden, lässt man vermittelt des Platindrahts einen elektrischen Funken in die Bombe eintreten (Fig. 20). Soll dagegen ein fester Körper entzündet werden, so schliesst man vermittelt des Drahtes einen elektrischen Strom (Fig. 21). Durch diesen wird ein feiner Eisendraht glühend gemacht, der zwischen dem Platindraht und dem Träger *ss* des Tiegels *cc*, der die zu verbrennende Substanz enthält, eingeschaltet ist. Der Eisendraht verbrennt sofort und entzündet die Substanz.

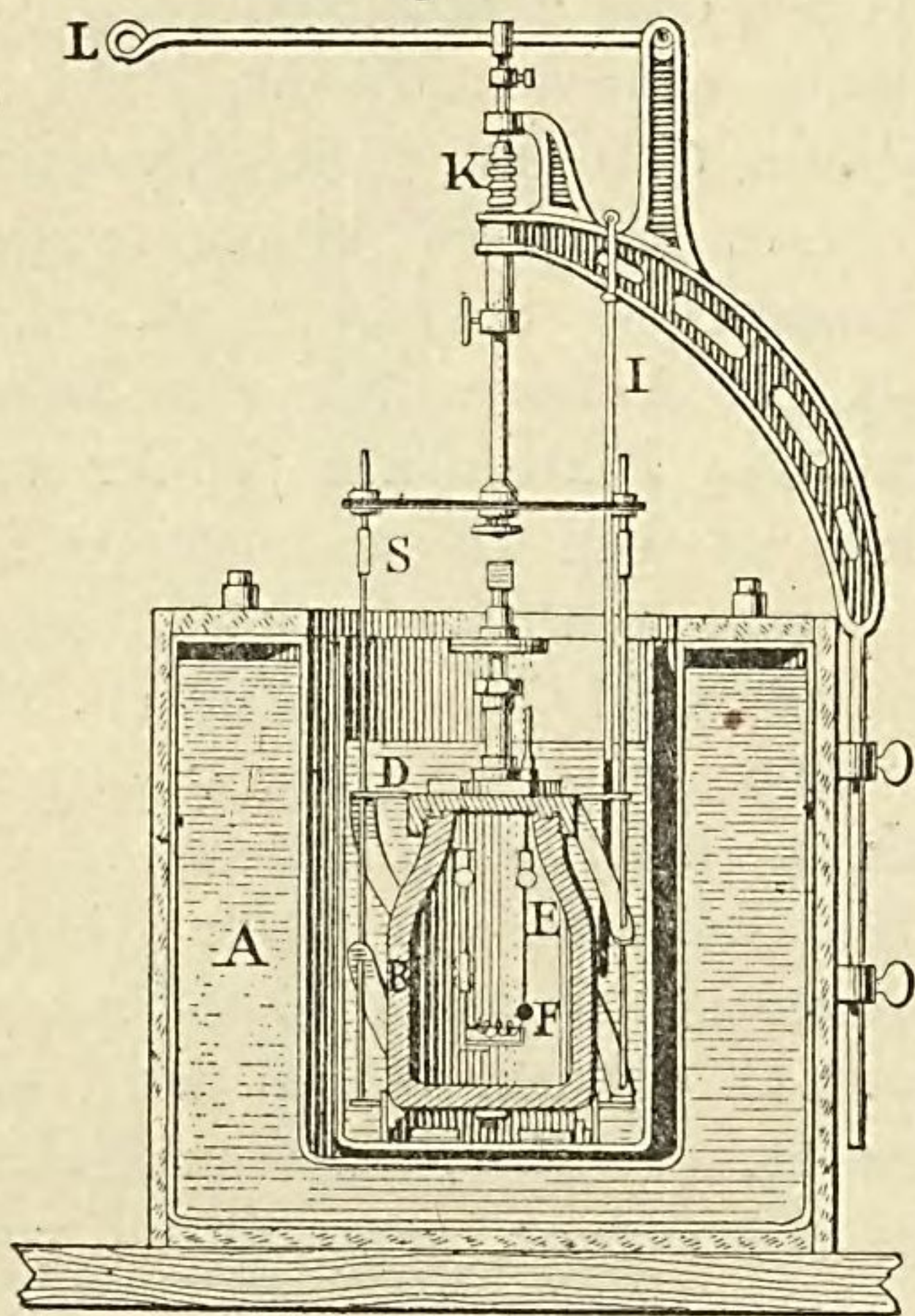
Vor jedem Versuch befestigt man am Platindraht, einige Millimeter vom Elfenbein entfernt, ein kleines in der Mitte durchbohrtes Glimmerblättchen, um das Elfenbein gegen die Flamme zu schützen.

In allen Fällen ist die Form der Bombe eine solche, dass sie das Kalorimeter mit einer möglichst geringen Menge Wasser zu füllen gestattet. Diese Bedingung muss erfüllt sein, damit die Temperaturerhöhung und folglich die Genauigkeit der Messung einen möglichst hohen Grad erreicht. So kann eine Bombe von 200 bis 250 ccm Inhalt in ein Kalorimeter gestellt werden, welches nicht mehr als 550 ccm Wasser enthält. Dies sind jedoch die äussersten Dimensionen, welche namentlich für die Ver-

brennung von Gasen anwendbar sind. Für die anderen Substanzen benutzt man Bomben von 350 bis 600 ccm Inhalt und Kalorimeter, die 1500 bis 2000 g Wasser fassen.

9. Herr Malher hat an diesem Apparat eine sehr nützliche Abänderung angebracht, durch die er praktischer und billiger wird. Er ersetzt das Platin durch ein eigen-

Fig. 24.



Malher'sche Form der Bombe.

tümliches Email, welches den Säuren und dem feuchten Sauerstoff ebenso gut widersteht. Fig. 24 zeigt den abgeänderten Apparat in einem gewöhnlichen Kalorimeter.

10. Es soll jetzt der Gang der Verbrennung eines (flüchtigen oder nicht flüchtigen) festen oder flüssigen Körpers in der Bombe näher beschrieben werden.

Wir beginnen mit der Verbrennung der Kohlen, der

Kohlenwasserstoffe, der sauerstoffhaltigen Verbindungen und der nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff be-

stehenden Körper. Bei allen diesen Körpern findet dasselbe Verfahren Anwendung; es eignet sich namentlich zur Bestimmung des Heizwertes der Brennmaterialien, die für viele Industriezweige von grosser Wichtigkeit ist. Sodann wird beschrieben werden, in welcher Weise das Verfahren für die Verbrennung chlor- und schwefelhaltiger Verbindungen abzuändern ist.

11. Die Methode besteht im wesentlichen darin, dass die Verbrennung in Sauerstoff ausgeführt wird, der auf 25 Atmosphären verdichtet ist. In diesem Fall ist die Verbrennung eine vollständige und fast augenblickliche, so dass die umständlichen und unsicheren Korrekturen wegen der unvollständigen Verbrennung wegfallen und die Korrektur

wegen der Abkühlung sehr geringfügig wird. Ferner ist nur eine einzige Wägung erforderlich anstatt der 13 oder 14 Wägungen, welche bei der doppelten Bestimmung der vollkommenen und der unvollkommenen Verbrennungsprodukte erforderlich sind. Um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, muss das Gewicht der zu verbrennenden Substanz zu dem Gewicht des Sauerstoffs in einem solchen Verhältnis stehen, dass das nach der Verbrennung in dem Gefäss enthaltene Gas mindestens 60 Prozent seines Volums freien Sauerstoff enthält. Andernfalls würde es leicht vorkommen, dass das Gefäss unvollkommen verbrannte Gase, namentlich Kohlenoxyd enthält. Man darf daher nicht, wie man leicht denken könnte, nur soviel Sauerstoff anwenden, als zur Verbrennung erforderlich ist. Der Sauerstoff muss vielmehr nicht nur anfangs, sondern bis zum Ende der Verbrennung in grossem Ueberschuss vorhanden sein, damit die Temperatur an der beschränkten Stelle, wo sich die brennende Substanz befindet, d. h. im Mittelpunkt der Verbrennung, fortwährend möglichst hoch ist und nicht gegen Ende des Prozesses durch die Anwesenheit von Stickstoff und Kohlensäure erniedrigt wird. Da die Geschwindigkeit der Verbrennung bei sinkender Temperatur schnell abnimmt, ist leicht einzusehen, dass nur unter der angegebenen Bedingung die Verbrennung eine sehr rasche und vollständige ist. Erleichtert wird die Erfüllung dieser Bedingung durch die Kompression der Gase auf 25 Atmosphären, die im Augenblicke der Verbrennung auf das doppelte steigen kann. Das Gewicht der zu verbrennenden Substanz muss so gewählt werden, dass es den oben angeführten Bedingungen entspricht.

12. Am einfachsten gestaltet sich der Versuch, wenn es sich um Verbrennung einer nicht flüchtigen Substanz handelt, die bei gewöhnlicher Temperatur keine merklichen Dämpfe bildet. Die Substanz wird vermittelt einer kleinen Presse in die Form kleiner Pastillen gebracht. Sie wird genau gewogen und in ein durchlöchertes Platinschälchen gebracht, welches in der Bombe vermittelt eines starken Platindrahtes befestigt ist. Ueber der Substanz und etwas in dieselbe eingedrückt schwebt eine Spirale aus feinem

Eisendraht von ungefähr 0.018 g Gewicht, deren Verbrennungswärme bekannt ist. Diese Spirale wird vermittelt eines elektrischen Stromes glühend gemacht; sie verbrennt und entzündet die Substanz.

Die Verbrennung vollzieht sich in dem Kalorimeter in einem Zeitraum von einigen zehntel Sekunden. Sie findet zuweilen geräuschlos, zuweilen mit einem schwachen explosionsartigen Geräusch statt.

Die Menge der Substanz berechnet man mit Rücksicht auf zwei Bedingungen, nämlich so, dass sie einerseits im richtigen Verhältnis zur Menge des Sauerstoffs steht, und dass andererseits die Temperaturerhöhung des Kalorimeters 3° bis 4° beträgt.

13. Der komprimierte Sauerstoff kann in zwei verschiedenen Arten in die Bombe eingeführt werden. Dies giebt Veranlassung zu einigen Bemerkungen über die Rolle, welche der Wasserdampf bei den Messungen spielt.

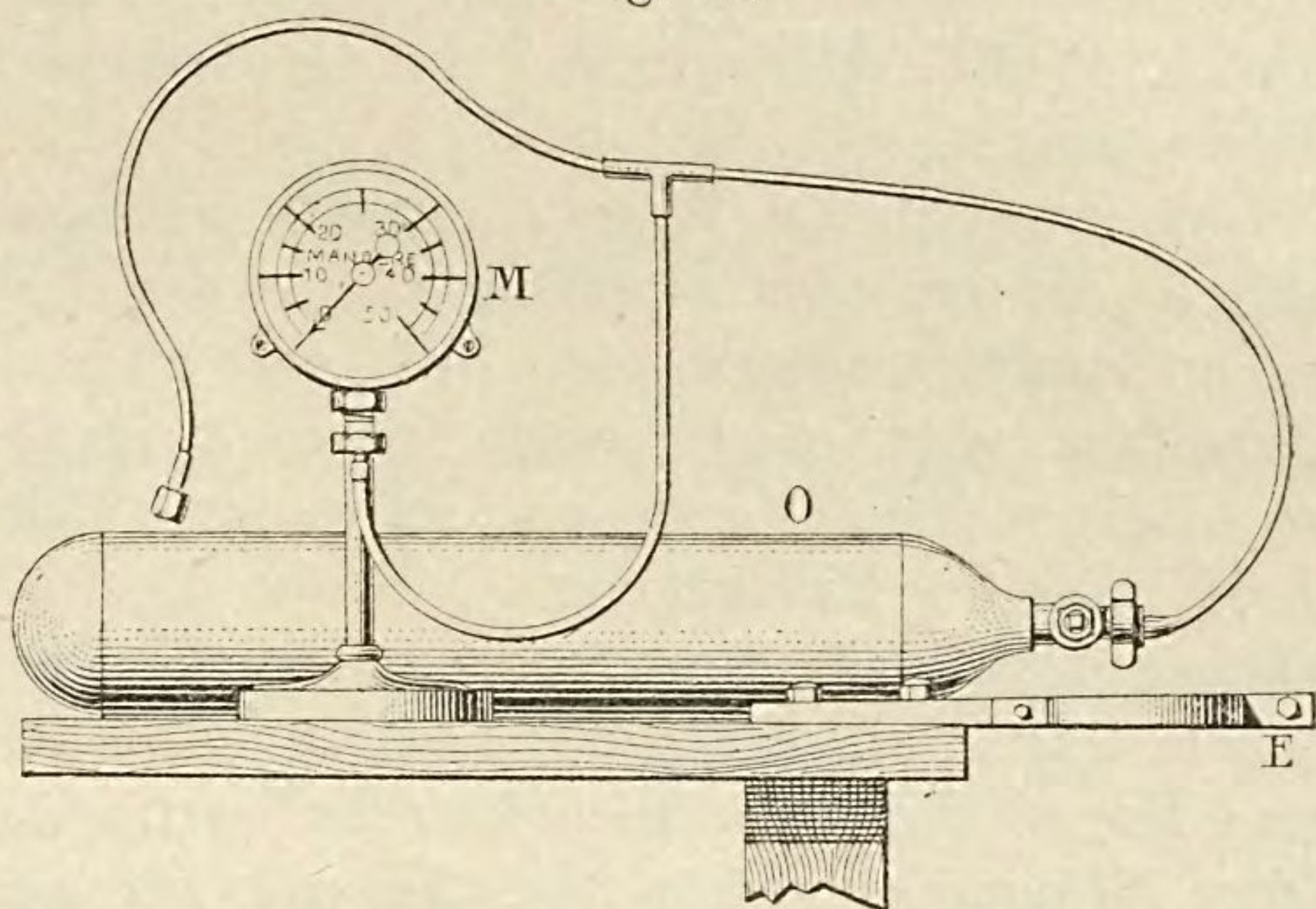
Man kann den Sauerstoff einem gewöhnlichen Behälter entnehmen, in welchem er sich unter gewöhnlichem Druck befindet und mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Die Ueberführung aus diesem Behälter in die Bombe geschieht vermittelt einer Saug- und Druckpumpe. Die Kompression muss aber langsam ausgeführt werden, weil sonst der Fall eintreten kann, dass sich das Leder der Pumpenventile entzündet. Ferner muss sorgfältig vermieden werden, dass der Sauerstoff Spuren von brennbaren Substanzen, z. B. Oelteilchen enthält, die er von den Pumpenventilen mit sich fortreisst. Man lässt daher den komprimierten Sauerstoff vor seinem Eintritt in die Bombe durch ein dickwandiges glühendes Kupferrohr strömen, um alle etwa vorhandenen brennbaren Teilchen zu zerstören.

In diesem Fall braucht der Sauerstoff nicht vorher getrocknet zu werden. Man operiert daher in einem mit Wasserdampf gesättigten Gas, was zur Folge hat, dass sich das durch die Verbrennung bildende Wasser fast vollständig verdichtet. Auch wird auf diese Weise eine Korrektur erspart, nämlich die Korrektur wegen der Wärme, die durch das Verdampfen eines Teils des gebildeten Wassers absorbiert wird.

14. Die Einführung des Sauerstoffs in die Bombe ist neuerdings durch die Fortschritte der Industrie erleichtert worden, indem man sich des unter einem Druck von 100 bis 120 Atmosphären verdichteten Sauerstoffs bedienen kann. Dieser Sauerstoff darf nicht mehr als 5 bis 10 Prozent Stickstoff enthalten.

Man lässt den Sauerstoff aus der Flasche (Fig. 25)

Fig. 25.



Flasche mit komprimiertem Sauerstoff.

direkt in die Bombe eintreten, bis ein in der Nähe der letzteren eingeschaltetes Manometer einen Druck von 25 Atmosphären anzeigt. Wenn dieser Druck erreicht ist, wird das Ventil der Flasche augenblicklich geschlossen.

15. Die Ausführung des Versuchs geschieht nun in folgender Weise. Man legt die Substanz auf das Platinschälchen, schliesst die Bombe, führt den komprimierten Sauerstoff ein und setzt die Bombe in das Kalorimeterwasser. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hat, was im Laufe von einigen Minuten geschieht, beobachtet man fünf Minuten lang den Gang des kalorimetrischen Thermometers. Dann macht man den Eisendraht vermittelt eines elektrischen Stromes (Fig. 26, S. 92) glühend und entzündet durch diesen die Substanz. Diese verbrennt augenblicklich, ohne dass eine Spur von Russ, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen entsteht, wovon ich mich in zahlreichen

Fällen überzeugt habe. Man fährt fort, den Gang des Thermometers zu beobachten. Das Maximum wird nach 2 bis 3 Minuten erreicht. In der folgenden Minute macht sich der Einfluss der Bombe auch noch geltend; dann beginnt ein vollkommen regelmässiges Fallen des Thermometers. Man verfolgt den Gang desselben noch fünf Minuten lang, und der Versuch ist beendet. Die Gesamtdauer desselben hat eine Viertelstunde nicht überschritten.

Die verschiedensten Körper, Kohlenwasserstoffe, Zuckerarten, Stärke, Wolle, Albumin u. s. w. verbrennen in dieser Weise vollständig.

16. Das verdichtete Wasser enthält geringe Mengen Salpetersäure, die aus der ursprünglich in der Bombe enthaltenen und nicht ausgepumpten Luft entstanden ist. Die Menge derselben wird nach jedem Versuch alkalimetrisch bestimmt. Bei meinen Versuchen schwankte diese Menge zwischen 10 und 60 Milligramm. Sowohl die Bildung der Salpetersäure, als auch die Verbrennung des Eisens (zu magnetischem Oxyd) wird bei der Rechnung berücksichtigt. Die erstere Korrektur ist übrigens sehr geringfügig. Die betreffenden Wärmemengen sind 227 cal. für ein Gramm Salpetersäure und 1650 cal. für ein Gramm Eisen.

Man erhält so die Verbrennungswärme der Substanz durch eine ebenso einfache als rasch auszuführende Operation.

17. Verbrennung des Kohlenstoffs. Als Beispiel mag die Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs dienen. Die Bestimmung wurde mit Holzkohle ausgeführt, die bei Rotglut mit Chlor gereinigt worden war.

Die Kohle wurde bei 120° bis 130° getrocknet, bis das Gewicht konstant geworden war. Dann wurde sie in einem verkorkten Glasrohr, welches sich unter einer Glocke über Schwefelsäure abgekühlt hatte, gewogen.

0.437 g Kohle; Asche = 0.0028 g (0.66 ‰)
Reiner Kohlenstoff = 0.4342 g.

Vorperiode.

0. Minute	17.360°	3. Minute	17.360°
1. „	17.360°	4. „	17.360°
2. „	17.360°		

Verbrennung.

5. Minute	18.500°	7. Minute	18.820°
6. „	18.782°	8. „	18.818°

Nachperiode.

9. Minute	18.810°	12. Minute	18.785°
10. „	18.802°	13. „	18.775°
11. „	18.795°	14. „	18.770°

Abkühlung während der Vorperiode:

$$\Delta t_0 = 0.00 \text{ per Minute.}$$

Abkühlung während der Nachperiode:

$$\Delta t_n = + 0.008 \text{ per Minute.}$$

Korrektion wegen der Abkühlung:

$$\Delta t = 0.026^\circ.$$

Nicht korrigierte Aenderung der Temperatur:

$$18.818^\circ - 17.360^\circ = 1.438^\circ.$$

Wert der korrigierten Temperatur:

$$T = 1.484^\circ.$$

Wasserwert des Kalorimeters (einschliesslich des Sauerstoffs):

$$M = 2398.4.$$

Gewicht der gebildeten Salpetersäure: HNO_3 äquivalent mit 5.5 ccm KHO ($\frac{1}{20}$ Aeq.)

$$= 0.0173 \text{ g.}$$

Beobachtete Gesamtwärme	. . .	$q_1 = 3559.2 \text{ cal.}$
Verbrennung des Eisens	22.4 cal.	} $q_2 = 26.3 \text{ „}$
Bildung der Salpetersäure	3.9 „	
Verbrennung der Kohle	. . .	$q = 3532.9 \text{ cal.}$
Für 1 g	$\frac{3532.9}{0.4342}$	$= 8136.6 \text{ cal.}$

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs für das Molekulargewicht 12 ist also gleich + 97,64 Cal. Sie hat den-

selben Wert für konstantes Volum und für konstanten Druck. Diese Zahl ist das Ergebnis einer einzigen Bestimmung. Der allgemeinen Regel für physikalische und chemische Messungen entsprechend wurde der Versuch mehrmals mit verschiedenen Gewichtsmengen wiederholt. Als Mittel aus sechs derartigen Versuchen, deren Einzelheiten hier übergangen werden können, ergab sich der Wert $+ 97,65$ Cal.

18. Es mögen noch einige Angaben über die neue Methode folgen, welche namentlich die folgenden Punkte betreffen:

Bestimmung des Wasserwertes der Bombe, einer für die Versuche sehr wichtigen Grösse;

Ermittelung des Wasserwertes der verschiedenen Teile der Bombe;

Herstellung der Pastillen aus der zu verbrennenden Substanz;

Herrichtung des Entflammungskegels und der Eisendrahtspirale;

Anwendung des Rührers;

Anwendung eines besonderen Brennmaterials;

Verbrennung flüchtiger Verbindungen;

Korrektion bezüglich des Wasserdampfes;

Füllung der Bombe mit Sauerstoff;

Entzündung; Behandlung des Ventils, u. s. w.

19. **Wasserwert der Bombe.** Die Bestimmung desselben kann nach mehreren verschiedenen Methoden geschehen, die sich gegenseitig kontrollieren.

Die erste Methode besteht darin, dass man den Wasserwert der Bombe aus den genau bekannten Gewichten der verschiedenen Teile der Bombe berechnet. Die Genauigkeit des Resultats hängt von der Genauigkeit der Bestimmung der spezifischen Wärmen des Eisens und des Platins ab. Die spezifische Wärme des Stahls (und des Eisens) ist wegen der schwankenden Zusammensetzung desselben nicht immer dieselbe, ändert sich auch mit der Temperatur. Sie muss daher direkt an einer Probe des zur Konstruktion der Bombe verwendeten Materials bestimmt werden (vgl. S. 56).

Die zweite Methode besteht darin, dass man in die

Bombe zwei Wärmemengen bringt, die unter einander in einem bestimmten Verhältniss stehen. Man erhält hierdurch eine Gleichung, aus welcher sich die gesuchte Grösse ergibt.

Die dritte Methode besteht darin, dass man eine bestimmte Wärmemenge in die Bombe bringt, die dann in der Schlussrechnung wieder vorkommen muss. Dies lässt sich durch verschiedene Kunstgriffe erreichen.

20. Zweite Methode. Man verbrennt in der Bombe zwei verschiedene Gewichtsmengen einer brennbaren Substanz, z. B. Naphthalin, von denen die eine die doppelte oder dreifache der anderen ist. Für jeden Versuch nimmt man eine andere Menge Kalorimeterwasser, z. B. 1500 g und 2000 g.

Die Messung der erzeugten Wärmemengen liefert dann eine Gleichung, aus der sich der gesuchte Wert ergibt. Es sei K die Summe der Wasserwerte des Kalorimeters, des Thermometers, des Rührers, des Sauerstoffs, u. s. w., der genau bekannt sein muss; ferner seien M, M' die bei zwei verschiedenen Versuchen im Kalorimeter enthaltenen Wassermengen, p, p' die entsprechenden Gewichte der brennbaren Substanz, $\Delta t, \Delta' t$ die entsprechenden Temperaturerhöhungen des Kalorimeters während der beiden Verbrennungen, endlich x der Wasserwert der kalorimetrischen Bombe.

Die erzeugte Wärme ist im ersten Fall

$$(M + K + x) \Delta t$$

und im zweiten Fall

$$(M' + K + x) \Delta' t.$$

Da diese Wärmemengen den Gewichten p, p' der verbrannten Substanz proportional sind, so hat man die Gleichung

$$\frac{(M + K + x) \Delta t}{(M' + K + x) \Delta' t} = \frac{p}{p'},$$

aus welcher sich der Wert von x oder, wenn K nicht bekannt ist, von $K + x$ ergibt.

21. Die dritte Methode besteht darin, dass man im Kalorimeter ein bekanntes Gewicht einer Substanz verbrennt, deren Verbrennungswärme genau bekannt ist, z. B. Naphtalin

oder Kampfer. Die gesuchte Grösse ergibt sich dann aus der Gleichung

$$(M + K + x) \Delta t = Q.$$

Man kann auch in dem Kalorimeterwasser, in welches die Bombe eingetaucht ist, eine genau bekannte chemische Reaktion vor sich gehen lassen. Dieselbe kann nach Belieben gewählt werden, nur muss sie augenblicklich verlaufen und eine Temperaturerhöhung von 3 bis 4° erzeugen, ohne die Bombe anzugreifen.

22. Es ist jedoch vorzuziehen, eine gewisse Menge warmes Wasser von etwa 60° in das Kalorimeter zu giessen. Dieses Wasser ist in der Platinflasche enthalten, welche zur Bestimmung der spezifischen Wärmen dient, und die Temperatur desselben wird durch ein eingetauchtes Thermometer bestimmt. Man kann sie in das Kalorimeter ausgiessen oder auch die geöffnete Flasche in das Kalorimeterwasser stellen und dann vermittelt eines am Boden derselben befestigten Platindrahtes umkehren. Dies Verfahren giebt sehr genaue Resultate.

Zur Kontrolle führt man den Versuch zuerst in blanco ohne die Bombe, dann mit der Bombe aus; endlich kann man den Versuch mit einem Stahlcylinder ausführen, der z. B. 1264 g wiegt und der aus derselben Stahlsorte besteht wie die Bombe. Man taucht denselben in das Kalorimeterwasser ein, bevor man das warme Wasser eingiesst. Man bestimmt so die spezifische Wärme desselben innerhalb der Temperaturgrenzen der Versuche.

Eine nach dieser Methode vorgenommene Bestimmung des Wasserwertes einer Bombe ergab z. B. im Mittel den Wert 354,7.

Wir wollen dieses Resultat mit dem aus den spezifischen Wärmen berechneten vergleichen. Für die spezifischen Wärmen selbst hatte man die folgenden Werte gefunden: Stahl: 0.1097 zwischen 8° und 12°; Platin: 0.0324; Messing: 0.093. Die Rechnung ergab den Wert 355.4.

Hier lasse ich eine tabellarische Zusammenstellung der ganzen Rechnung folgen.

23. Die Rechnung umfasst die verschiedenen Teile einer kalorimetrischen Bombe.

Bezeichnung der Teile	Stahl		Platin		Messing	
	Gewicht in g	Wasser- wert	Gewicht in g	Wasser- wert	Gewicht in g	Wasser- wert
Tiegel	1709.7	187.6	728.8	23.63	—	—
Deckel	221.2	24.28	528.8	17.15	—	—
Ventilschraube .	11.7	1.28	—	—	20.0	1.86
Schraube des Ke- gels u. Zünder	—	—	—	—	3.97	0.37
Vorrichtung zum Halten u. Ent- flammen der Substanz . .	—	—	33.0	1.07	—	—
Stahldeckel . .	802.7	88.08	—	—	—	—
Beweglicher Fuss der Bombe. .	—	—	—	—	108.9	10.13

Zusammenfassung:

Metall	Gewicht in g	Wasser- wert
Stahl	2745.3	301.24
Platin	1290.6	41.85
Messing (ohne Kalorimeter und Rührer)	132.9	12.36
Gewicht der Bombe	4168.8	355.45
Wasserwert, durch direkte Messung gefunden		354.7

24. Diesen Ziffern ist noch folgendes beizufügen:
Die Ermittlung des Wasserwertes des Kalorimeters bietet keine Schwierigkeit. Unser gewöhnliches Kalorimeter z. B. wiegt 304.8 g, der Rührer 74.4 g. Der Wasserwert dieser beiden Instrumente zusammen ist daher

29.27 + 6.92 = 36.19.

Hierzu kommt der Wasserwert des Thermometers, der in der gewöhnlichen Weise berechnet wird, z. B. 1.6 (S. 14).

25. Endlich darf der Wasserwert des in der Bombe komprimierten Sauerstoffs nicht vernachlässigt werden. Wenn z. B. das komprimierte Gas unter gewöhnlichem

Druck ein Volum von 8 Litern hätte, so würde der Wasserwert ungefähr 2 g sein.

Die Summe dieser Zahlen muss zu dem Gewicht des Kalorimeterwassers addiert werden, welches je nach der Höhe des beweglichen Fusses zwischen 1600 und 2000 g schwankt. Dieses Gewicht muss jedesmal sehr genau bestimmt werden.

26. Herstellung der Pastillen. Es soll vorausgesetzt werden, dass die Substanz fest und nicht flüchtig ist. Man trocknet dieselbe zuerst und wägt dann eine etwas grössere Menge ab, als man verbrennen will, z. B. 0.5 bis 1 g. Diese Substanz wird dann in einer gut getrockneten Form zu einer kompakten Pastille zusammengedrückt, und die Pastille wird in dem (tarierten) Platinschälchen, in welchem sie später verbrannt werden soll, sehr genau gewogen. Das Gewicht der Substanz muss so gewählt werden, dass die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers 3° beträgt.

Flüssigkeiten, die wenig flüchtig sind, können direkt in das Platinschälchen gebracht werden.

In gewissen Fällen, in denen man ein besonderes Brennmaterial anwendet, formt man zwei kleine Pastillen aus Kampfer oder Naphtalin, bestimmt sehr genau das Gewicht derselben und legt die zu verbrennende Substanz zwischen beide.

27. Herrichtung des Entflammungskegels. Die elektrische Zündung geschieht vermitteltst eines dicken Platindrahtes oder vielmehr Platinkegels, der in eine schwach kegelförmige Oeffnung des Deckels eingesetzt wird, deren grösserer Durchmesser auf der Innenseite liegt (Fig. 21 S. 78). Dieser Platinkegel muss im voraus hergerichtet werden. Man überzieht ihn mit einer gleichmässigen dünnen Schicht Schellack. Den mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung hergestellten Ueberzug lässt man mehrere Stunden lang an der Luft trocknen. Dann trägt man eine zweite Schicht auf und lässt im Erhitzungsapparat trocknen. Diese beiden Schichten zusammen, von denen die eine elastisch und weich, die andere hart und zerbrechlich ist, widerstehen sehr gut dem ungeheueren Druck, den der Kegel später auszuhalten hat.

Man muss mehrere im voraus hergerichtete Kegel in Bereitschaft halten.

Man nimmt einen dieser Kegel, überzieht ihn mit einer dünnen Fettschicht, setzt ihn in die zuvor gereinigte kegelförmige Oeffnung des Deckels ein und zieht ihn mit Hilfe einer Schraube fest an. Die innere Basis des Kegels muss mittelst eines Glimmerblättchens geschützt werden.

Schliesslich überzeugt man sich, dass der Kegel gut isoliert ist, indem man an freier Luft ein Stückchen Eisendraht durch einen elektrischen Strom zu verbrennen sucht.

28. Die kleine Spirale, welche als Zünder dient, wird aus Eisendraht von $\frac{1}{10}$ Millimeter Durchmesser hergestellt, den man auf eine Stecknadel aufwickelt. Man kann die Spirale in jedem einzelnen Fall wägen oder auch, um die Wägung nur einmal vornehmen zu müssen, jedesmal dieselbe Anzahl, z. B. 20 Windungen auf derselben Stecknadel nehmen.

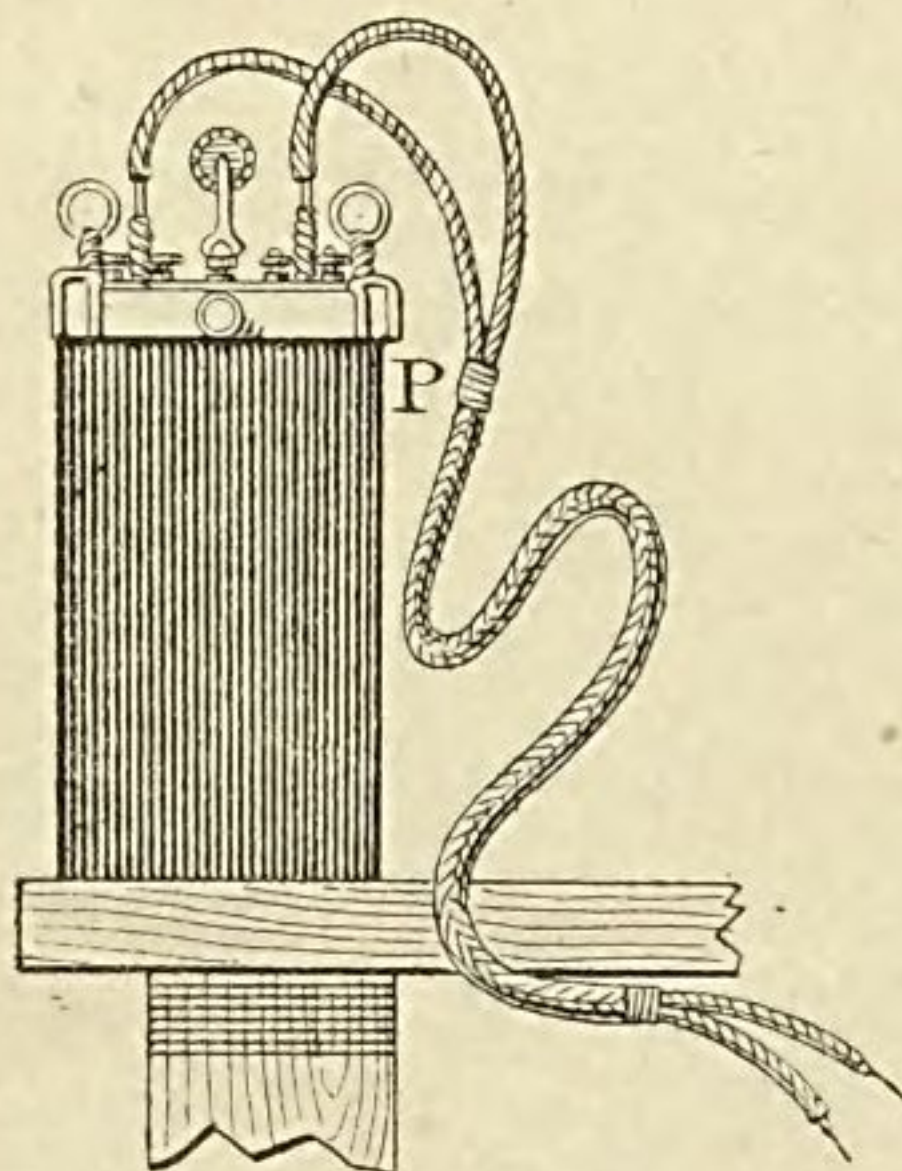
Man befestigt diese Spirale mittelst dicken Platindrahtes mit dem einen Ende an dem Stiel des Entflammungskegels, mit dem anderen an dem Träger des zur Aufnahme der Pastillen bestimmten Platinschälchens. Man hat darauf zu achten, dass der Eisendraht keine geradlinigen Teile enthält. Dann befestigt man mittelst eines kurzen Schraubengewindes den Träger des Platinschälchens mit der Substanz an dem Deckel, so dass die Spirale die Substanz berührt. Der Deckel wird dann auf die Bombe gesetzt, und zwar unter vorsichtigem Drehen, wodurch der Kontakt vollkommener gemacht wird. Man schraubt den Stahldeckel auf und zieht ihn mit dem Schraubenschlüssel fest an, während man die Bombe, um eine Deformation derselben zu vermeiden, in einem hölzernen Schraubstock festhält.

29. **Füllung der Bombe.** Bei Anwendung einer Kompressionspumpe verbindet man dieselbe einerseits mit dem Behälter, aus welchem der Sauerstoff entnommen wird, und andererseits mit dem glühenden Kupferrohr (S. 82), welches der Sauerstoff passieren muss. Man füllt zunächst durch einige Kolbenzüge das System mit Sauerstoff. Dann schraubt man die Mündung des Ventils der Bombe an das Ende eines engen Rohrs an, welches die Fortsetzung des

weiten Rohrs an der der Bombe zugewendeten Seite bildet. Diese Verbindung wird vermittelt einer besonderen Schraubenmutter hergestellt. Während das Ventil der Bombe geschlossen ist, giebt man einige Kolbenstösse, um sich zu überzeugen, dass kein Gas durch die Schrauben entweicht. Dann öffnet man das Ventil der Bombe dadurch, dass man die Bombe selbst dreht, während man mit der anderen Hand den Kopf der Ventilschraube festhält. Man komprimiert den Sauerstoff, bis das Manometer 25 Atmosphären zeigt.

30. Eigentliche Messung. Man bringt die Bombe in das Kalorimeter und giesst soviel Wasser in dieses Instrument, dass die Bombe bis zum Stopfbüchsendeckel der Ventilschraube eingetaucht ist. Man rührt das Wasser von

Fig. 26.



Batterie.

Zeit zu Zeit um und überzeugt sich, dass keine Blase des komprimierten Gases durch das Kalorimeterwasser entweicht. Man kann die Thermometerablesungen nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten anfangen, da sich in dieser Zeit die Temperaturen des Kalorimeterwassers und der Bombe ausgeglichen haben.

Der eine Poldraht einer Batterie von 5 bis 6 Chromsäureelementen wird an dem Fortsatz befestigt, der mit dem isolierten Kegel in Verbindung steht.

Mit dem anderen Poldraht berührt man in dem Moment, in welchem man die Entzündung bewirken will, die Bombe. Sofort nach der Entzündung müssen die Drähte entfernt werden. Dann beginnt man mit den Thermometerablesungen.

31. Nachdem der Versuch beendet ist, nimmt man die Bombe aus dem Kalorimeter, lässt die Gase durch das Ventil entweichen, schraubt den Stahldeckel mittelst des Schraubstocks ab und versucht den Deckel mit der Hand oder durch vorsichtiges Beklopfen der Seiten der Bombe mit einem Stück Holz loszubringen. Wenn es auf diese Weise nicht gelingt, so schraubt man den Stahldeckel fast

vollständig auf und sprengt den Deckel durch Einpressen von Luft in die Bombe ab.

Wenn die Bombe geöffnet ist, sammelt man das an den Wänden verdichtete Wasser, wäscht das Innere mit etwas Wasser aus und bestimmt in diesem Wasser mit Natron- oder Kalilösung ($\frac{1}{10}$ Äquivalent) die Salpetersäure. Die durch die Bildung dieser Säure (deren Menge nur einige Centigramm beträgt) erzeugte Wärme bringt man ebenso wie die durch die Verbrennung des Eisens erzeugte Wärme an der Gesamtwärme in Abzug.

32. Nach dem Versuch. Die äussere Schraube der Bombe, sowie die innere Schraube des Stahldeckels müssen sorgfältig getrocknet werden, was man leicht vermittelt eines breiten Pinsels erreicht. Dann überzieht man sie, ebenfalls vermittelt eines Pinsels, mit Vaseline. Diese Vorsichtsmassregeln sind unerlässlich, um die Oxydation des Metalls zu verhindern.

Die Ventilschraube muss in derselben Weise behandelt werden.

Nach jedem Versuch muss man sich überzeugen, ob der Entflammungskegel noch isoliert ist.

33. Der bei den Versuchen mit der Bombe benutzte Rührer besteht nicht aus einem vollständigen Cylinder wie der in Fig. 4 auf S. 33 abgebildete, sondern nur aus einem Halbcylinder. Man lässt dieses Instrument bei seiner Bewegung nur einen Teil einer vollen Umdrehung beschreiben, so dass bei jeder Bewegung ungefähr ein Fünftel des Umfanges frei bleibt. In diesen freien Raum wird das kalorimetrische Thermometer eingehängt. Man liest es aus der Entfernung vermittelt eines Fernrohrs ab, dessen Mikrometer tausendstel Grade abzuschätzen gestattet. Die Anfangs- und Endkorrekturen, die übrigens unbedeutend sind, werden auf diese Weise sehr genau.

Die Bewegung des Rührers findet in horizontaler Richtung statt. Sie wird von einem elektrodynamischen oder, was bequemer ist, von einem hydraulischen Motor erzeugt und durch ein doppeltes Zahnrad und einen Hebelarm übertragen. Die durch die schraubenförmigen Schaufeln hervorbrachte Bewegung ist so kräftig und vollständig, dass

eine geringe Kraft und eine sehr geringe Anzahl von halben Umdrehungen in der Minute vollständig genügen.

34. Einfluss des Wasserdampfes. Bei einer nach der alten Methode in einem Strom von trockenem Sauerstoff ausgeführten Verbrennung verdampft eine gewisse Menge Wasser und die Bildungswärme dieses Wassers ist daher geringer, als sie sein würde, wenn der Dampf in den flüssigen Zustand überginge. Man ist genötigt, das Gewicht dieses Dampfes zu ermitteln, indem man die Gase in Trockenapparate eintreten lässt. Bei Anwendung der kalorimetrischen Bombe existiert diese Schwierigkeit nicht, wenn man die Bombe mit Sauerstoff füllt, der mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Dies erreicht man leicht, wenn man den Sauerstoff, vermittelt einer Kompressionspumpe einem Behälter entnimmt, in welchem das Gas mit Wasser in Berührung ist. Während der Kompression in der Bombe ist der ganze Raum notwendigerweise gesättigt und es verdichtet sich sogar eine gewisse Menge Wasserdampf, die am Ende des Versuchs die Sättigung wieder herstellen kann. Da die Endtemperatur ungefähr 3° höher ist als die Anfangstemperatur, so muss während des Versuchs eine geringe Menge Wasser verdampft sein. Allein diese Menge ist so gering, dass sie keine merkliche Korrektur erfordert.

Wäre z. B. die Anfangstemperatur 15° und die Endtemperatur 18° , so würde die entsprechende Zunahme der Spannung des Wasserdampfes

$$0.01536^m - 0.01270^m = 0.00266^m$$

betragen. Für ein drittel Liter, das Volum der Bombe, macht dies ungefähr $\frac{1}{24000}$ des Molekulargewichts H_2O aus, was einer halben kleinen Kalorie entspricht, die den 8000 bis 10000 Kalorien gegenüber, die bei den gewöhnlichen Verbrennungen entstehen, vernachlässigt werden kann.

Etwas anders liegt die Sache, wenn der Sauerstoff einem Behälter entnommen wird, in welchem er vorher auf 120 Atmosphären komprimiert war.

Dieser Sauerstoff ist nämlich trocken oder fast trocken, und wenn er Wasserdampf enthielte, so würde die Spannung

desselben bei dem Uebergang des Gases in die Bombe infolge der Volumänderung auf den vierten oder fünften Teil sinken. Ja sie kann infolge der Abkühlung, die durch die Ausdehnung des Gases im Moment des Eintritts in die Bombe entsteht, fast gleich null werden. Daher muss man bei den meisten Verbrennungen auf die Verdunstung des entstehenden Wassers in den leeren Raum der Bombe Rücksicht nehmen. Der Wärmeverbrauch beträgt 2 bis 2,5 cal. für ein Kalorimeter von einem drittel Liter Inhalt, 5 bis 6 cal. für eine Bombe von 600 bis 700 ccm. Inhalt. Dies ist allerdings eine unbedeutende Menge, die man wohl bei einem technischen, aber nicht bei einem streng wissenschaftlichen Versuch vernachlässigen darf. Man kann übrigens diese Korrektur dadurch umgehen, dass man im voraus 4 bis 5 ccm. Wasser in die Bombe bringt und bei den kalorimetrischen Beobachtungen auf diese Wassermenge Rücksicht nimmt.

35. Anwendung eines besonderen Brennmaterials.

Die meisten Verbrennungen können direkt ausgeführt werden. In manchen Fällen entzündet sich jedoch die Substanz in Berührung mit dem glühenden Eisendraht nicht. Dies ist der Fall bei Verbindungen von hohem Sauerstoffgehalt, wie Ameisensäure, Oxalsäure, u. s. w., bei Verbindungen von hohem Chlorgehalt, wie Chloroform, Chlorkohlenstoff, u. s. w., ebenso bei einigen schwer entzündlichen Körpern, z. B. Graphit.

In anderen, allerdings seltener vorkommenden Fällen zersetzt sich die Substanz so schnell, dass etwas Russ entsteht.

In solchen Fällen müssen die kalorimetrischen Verbrennungen unter Zuhilfenahme von etwas Naphtalin oder Kampfer bewirkt werden, wodurch die Entflammung der Substanz erzielt wird.

Es giebt Verbindungen, deren Verbrennungswärme von verschiedenen Beobachtern durch mehrere Versuchsreihen ermittelt worden ist, so dass der Wert derselben als sehr zuverlässig angesehen werden darf. Man muss jedoch sorgfältig gereinigte Substanzen benutzen. Für 1 g Naph-

talın ist die Verbrennungswärme bei konstantem Volum 9692,1 cal.

Für 1 g Kampfer ist die Verbrennungswärme bei konstantem Volum 9288 cal. Der Kampfer eignet sich wegen seiner Plastizität besser zur Anfertigung von Pastillen. Die zu verbrennende Substanz legt man zwischen zwei Kampferpastillen. Manche Substanzen, s. B. den Graphit, vereinigt man mit dem Kampfer oder Naphtalin durch Zusammenschmelzen. Endlich kommt es vor, namentlich bei flüssigen Körpern, dass sich der Kampfer mit denselben vereinigt oder sich in ihnen auflöst. In solchen Fällen muss man durch besondere Versuche die allerdings meist sehr geringen Wärmemengen bestimmen, welche durch diese Vorgänge erzeugt oder absorbiert werden. Kampfer und Naphtalin können auch dazu benutzt werden, um durch ihre Verbrennungswärme gewisse Verbindungen wie Hydroxylaminsalze, Hydrazinsalze, organische Chlorverbindungen zu zersetzen und zu oxydieren, falls sie einer Oxydation fähig sind.

36. Bisher haben wir uns nur mit nicht flüchtigen Verbindungen beschäftigt. Wir wollen jetzt zu dem Fall übergehen, dass die zu verbrennende Substanz eine flüchtige Verbindung ist, d. h. eine solche, die bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Dampfspannung besitzt. Wenn man dieselbe ohne weiteres in die kalorimetrische Bombe einführt, so wird das Resultat des Versuchs fehlerhaft, weil die Verbindung in zwei verschiedenen Zuständen verbrennt, nämlich zum Teil im flüssigen und zum Teil im dampfförmigen Zustand. Bei dem ersten Teil findet die Verbrennung fast genau so statt wie bei einer nicht flüchtigen Verbindung. Bei dem zweiten Teil kann die Verbrennung eine unvollständige sein, und ausserdem erhält man für diesen Teil eine Verbrennungswärme, die um die Verdampfungswärme erhöht ist. Um diese Fehlerquelle und die aus derselben entspringenden umständlichen Korrekturen zu umgehen, kann man die Verbindung vollständig in Dampf verwandeln und die Verbrennung wie bei den gasförmigen Körpern ausführen, was später noch genauer beschrieben werden wird. Allein dies von mir

anfangs befolgte Verfahren ist nur bei Körpern anwendbar, die eine bedeutende Dampfspannung besitzen, wie Aldehyd, Aether und allenfalls noch Benzol.

37. Jetzt halte ich es für besser, die flüchtige Verbindung ganz im flüssigen Zustand zu erhalten, was man dadurch erreicht, dass man sie in einen geschlossenen Rezipienten einschliesst. In dieser Hinsicht hat sich am besten ein geschlossenes Gefäss bewährt, dessen Wand zum Teil aus Platin (kleines Platinschälchen) und zum Teil aus einem dünnen Kollodiumhäutchen besteht.

Man verfertigt zuerst durch Aufblasen von Kollodium ein kleines Säckchen, welches gross genug ist, um das Platinschälchen aufzunehmen. Dann schneidet man den Boden des Säckchens ab und verbindet den oberen Teil desselben mit dem Platinschälchen, indem man den Rand des Säckchens aussen um das Platinschälchen herumlegt und mittelst eines Pinsels mit etwas Kollodium befestigt. Man trocknet das Ganze bei mässiger Wärme. Dann zieht man die Oeffnung des Säckchens mit einem Kollodiumfaden oder mit einem Platindraht zusammen. Das Platinschälchen muss zuerst allein und dann mit dem Kollodiumsäckchen gewogen werden. Das Gewicht des letzteren war bei meinen Versuchen sehr gering (0.002 bis 0.027 g). Dann bringt man die flüchtige Flüssigkeit mittelst eines ausgezogenen Glasrohrs in das Platinschälchen, wobei man darauf zu achten hat, dass sie nirgends mit dem Kollodium in Berührung kommt. Man verschliesst die Oeffnung mittelst des Fadens und wägt von neuem. Hierdurch erhält man das Gewicht der eingeführten Substanz. Dann setzt man das Schälchen auf einen Ring aus Platindraht und hängt es samt diesem Ring an dem Deckel der Bombe auf. Die weiteren Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden.

Bei Anwendung dieses Verfahrens muss die Verbrennungswärme des Kollodiums bekannt sein. Diese wurde sowohl von mir, als auch von Herrn Sarrau und Vieille bestimmt, und zwar war die Substanz in beiden Fällen in derselben Weise bereitet worden. Diese Bestimmungen führten zu dem Resultat, dass 1 g Kollodium bei der Verbrennung

in Sauerstoff 2782 cal. erzeugt. Bei den meisten Versuchen beträgt die durch die Verbrennung des Kollodiums erzeugte Wärme nur einige Tausendstel der Gesamtwärme.

38. Verbrennung bei konstantem Druck und bei konstantem Volum. Die durch Verbrennung in der Bombe erhaltenen Werte der Verbrennungswärme haben nicht genau dieselbe Bedeutung wie die durch gewöhnliche Verbrennung erhaltenen Werte der Verbrennungswärmen. Die letzteren werden bei konstantem Druck, die ersteren dagegen bei konstantem Volum ausgeführt. Die nach dem letzteren Verfahren gewonnenen Zahlen eignen sich besser für die meisten theoretischen Diskussionen.

Es ist übrigens leicht, aus den bei konstantem Volum bestimmten Zahlen diejenigen abzuleiten, welche man bei konstantem Druck erhalten würde. Ich habe in meinem *Essai de Mécanique chimique* t. I. p. 115 eine Formel gegeben, vermittelt deren man aus den einen Werten die anderen berechnen kann:

$$Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0.5424 (N - N') + 0.002 (N - N') t.$$

Q_{Tp} ist die Wärme, welche bei konstantem Druck bei einer Reaktion entsteht, die bei der Temperatur T (vom gewöhnlichen Nullpunkt aus gerechnet) stattfindet; Q_{Tv} ist die durch dieselbe Reaktion erzeugte Wärme, wenn sie bei derselben Temperatur und bei konstantem Volum stattfindet.

N bedeutet die Anzahl der Molekularvolumeinheiten, die von den Komponenten eingenommen werden, wobei diese Einheit dem allgemeinen Gebrauch gemäss gleich 22.32 l unter normalem Druck und bei 0^0 angenommen wird.

N' ist die entsprechende Anzahl von Molekularvolumeinheiten, die von den Reaktionsprodukten eingenommen werden.

Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem es sich um brennbare Gase oder um feste oder flüssige Körper handelt. Als Beispiel für den ersten Fall mag die Verbrennung des Kohlenoxyds bei 15^0 dienen:

$CO + O = CO_2$ erzeugt bei konstantem Volum $+ 68,0$ Cal.

Um hieraus die bei konstantem Druck entstehende Wärme abzuleiten, ist zu berücksichtigen, dass CO eine Volumeinheit und O eine halbe Volumeinheit einnimmt. Es ist also

$$N = 1 \frac{1}{2}.$$

Andererseits nimmt CO_2 eine Volumeinheit ein:

$$N' = 1;$$

folglich ist

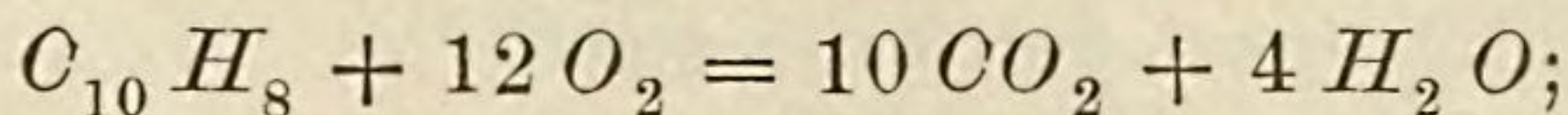
$$N - N' = \frac{1}{2}.$$

Bei 0° ist daher den Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum

$$+ 0,542 \times \frac{1}{2} = + 0.27 \text{ Cal.}$$

Für $+ 15^\circ$ ist zu diesem Wert noch $+ 0.015$ hinzuzufügen, was die Korrektur auf $+ 0.285$ Cal. erhöht. Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds bei konstantem Druck und 15° ist daher $+ 68,29$ Cal.

Wenn es sich um einen festen oder flüssigen Körper handelt, so kann man das Volum desselben dem Volum der Gase gegenüber vernachlässigen; ebenso vernachlässigt man das Volum des bei der Verbrennung entstehenden flüssigen Wassers. Es reduziert sich also alles auf die Kondensationen oder Ausdehnungen der Gase, die sich aus der Vergleichung der Volume des verbrauchten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure ergeben. Die verbrannte Substanz sei z. B. Naphtalin:



$$N = 12; N' = 10: N - N' = 2.$$

Die Korrektur für 15° ist

$$+ 1.08 + 0.06 = 1.14 \text{ Cal.}$$

Für Ameisensäure hat man:

$$CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O$$

$$N = \frac{1}{2}; N' = 1; N - N' = -\frac{1}{2}.$$

Korrektion für 15°: — 0.21 Cal.

39. Diese Zahlen beziehen sich auf die Molekulargewichte. Auch wenn das Molekulargewicht einer Substanz nicht bekannt ist, wie beim Albumin, ist die Rechnung leicht auszuführen, denn es genügt, das Volum des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs, das Volum der gebildeten Kohlensäure und, falls auch Stickstoff entstanden ist, auch dessen Volum zu kennen. Die Vergleichung dieser (auf 0° und 760 mm reduzierten) Volume mit demjenigen eines Molekularvolumgewichtes (22.32 l) gestattet den Unterschied der bei konstantem Volum und bei konstantem Druck erzeugten Wärmemengen mit hinreichender Genauigkeit und vermittelt einer einfachen Proportion zu berechnen.

40. **Schwefelverbindungen.** Die bisher zur Messung der Verbrennungswärme benutzten Methoden lassen viel zu wünschen übrig, da sie sehr umständlich sind. Es entsteht nämlich unter den gewöhnlichen Umständen nicht nur ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, sondern ausserdem noch ein Gemenge von schwefliger Säure und Schwefelsäure. Die letztere ist bald wasserfrei, bald wasserhaltig, und in letzterem Falle ist der Wassergehalt selbst wieder schwankend. Eine genaue Analyse eines solchen Gemenges für den Moment der Verbrennung ist fast unausführbar, teils wegen der beträchtlichen Dampfspannung der wasserfreien Schwefelsäure*), wenn kein Wasser gegenwärtig ist, teils wegen der langsamen Oxydation der schwefligen Säure unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sauerstoff und Wasser, wenn das letztere gegenwärtig ist. Auch der Endzustand der Systeme im Moment der kalorimetrischen Messung ist unvollkommen bekannt, und alle bei diesen Untersuchungen bis jetzt erzielten Resultate sind nur als provisorische Annäherungswerte zu betrachten.

* Ann. de Ch. et de Phys. 5 Serie, t. XXII, p. 525.

41. Durch die Anwendung der kalorimetrischen Bombe und die vollständige und augenblickliche Verbrennung des Schwefels, die gleichzeitig mit der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs stattfindet, erhält man einen vollkommen stabilen und bestimmten Endzustand und infolge dessen viel zuverlässigere und genauere Resultate, wenn man die Verbrennung unter gewissen Bedingungen ausführt, die ich ebenso wie die Bedingungen für die Verbrennung der Chlorverbindungen unter Mitwirkung des Herrn Matignon studiert habe. Wenn man nämlich die Verbrennung einer schwefelhaltigen Verbindung in Gegenwart von 10 bis 15 ccm Wasser in Sauerstoff ausführt, der auf 25 Atmosphären komprimiert ist, so ist die Verbrennung eine augenblickliche und es entsteht bei derselben nur verdünnte Schwefelsäure, sobald die organische Verbindung einen hinreichend hohen Wasserstoffgehalt hat. Wenn dies nicht der Fall ist, so genügt es, der Substanz ein gleiches Gewicht oder weniger Kampfer zuzusetzen.

Nach der Verbrennung überzeugt man sich, dass die aus dem Ventil austretenden Gase keine Spur schwefliger Säure enthalten, indem man sie in eine ganz schwach gefärbte Jodlösung eintreten lässt. Nachdem dies geschehen ist, öffnet man die Bombe, sammelt das Wasser, welches sie enthält, und wäscht das Innere wiederholt mit destilliertem Wasser aus. Man bestimmt die Schwefelsäure in Form von Bariumsulfat und die Salpetersäure durch alkalimetrische Titrierung (indem man die vorher bestimmte Schwefelsäure in Abzug bringt) oder in Form von Stickstoffoxyd.

42. Als Beispiel mag eine Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs dienen.

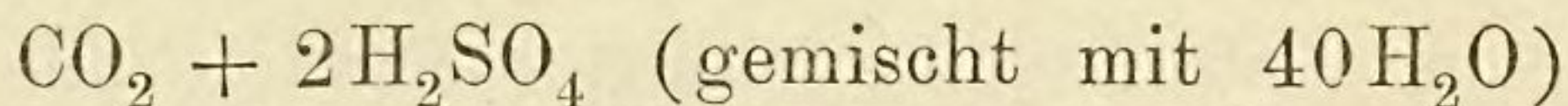
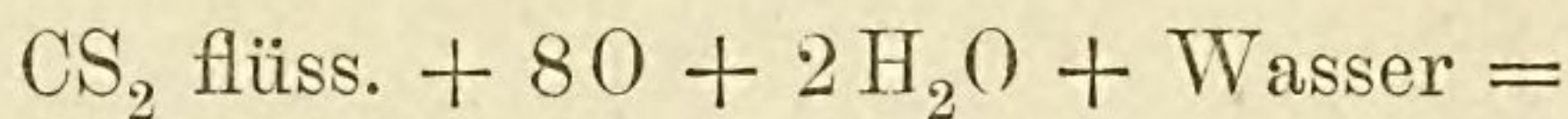
Gewicht des Schwefelkohlenstoffs	. 0.7052 g
Kampfer	. 0.5365 „
Kollodiumsäckchen	. 0.0305 „
Wasser	. 15 ccm
Δt , nicht korrigiert	. 3.525°
Korrektion	. 0.100
Δt , korrigiert	. 3.625°

$$\Sigma_{\mu} = 2412,8$$

Gesamtwärme	8746.5 cal.
Lösung des Kampfers im Schwefelkohlenstoff (durch besonderen Versuch ermittelt) . . .	3.0
Verbrennung des Kampfers	4982.2
„ des Eisens	22.4
„ des Kollodiums	69.2
Bildung der Salpetersäure	25.2
	5102.0
Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs. . . .	3644.5
Für 1 g	5168 cal.

Der Endzustand entspricht der Formel $\text{H}_2\text{SO}_4 + 40\text{H}_2\text{O}$.
 Hieraus folgt für $\text{CS}_2 = 76 \text{ g} : + 392.6 \text{ Cal}$.

Dies entspricht der Reaktion:



bei konstantem Volum. Für konstanten Druck ist die Verbrennungswärme $+ 394.3 \text{ Cal}$.

43. Chlorverbindungen. Die Verbrennung dieser Körper bot bis jetzt in kalorimetrischer Hinsicht grosse Schwierigkeiten. Unter den gewöhnlichen Bedingungen liefert diese Verbrennung das Chlor nicht in einer einzigen und bestimmten Form. Zwischen dem Chlor und dem Sauerstoff bildet sich in Gegenwart von Wasserstoffverbindungen während der Verbrennung stets ein gewisses Gleichgewicht, durch welches gleichzeitig die Bildung von Chlorwasserstoff, Wasser, freiem Chlor und freiem Sauerstoff bedingt wird. Man muss daher die Menge des freien Chlors durch eine besondere Bestimmung ermitteln und die entsprechenden thermischen Vorgänge berechnen. Diese Bestimmung ist aber deshalb schwierig, weil das durch die Verbrennung frei gewordene Chlor unter den neuen Bedingungen, unter denen es sich befindet, eine langsam fortschreitende Wirkung auf das Wasser ausübt. Infolge dessen beziehen sich die Resultate der Bestimmung, die erst nach Verlauf einiger Zeit beendet ist, nicht auf den Moment, in welchem die Verbrennung stattfand. Dies ist noch nicht alles. Bei derartigen Verbrennungen befindet sich der entstehende Chlorwasserstoff nur zum Teil

im gasförmigen Zustand. Da er in Gegenwart einer gewissen Menge Wasser entsteht, so bildet er zum Teil flüssige Hydrate und daher ändert sich seine Bildungswärme mit der Menge des Wassers. Der Grad der Ungenauigkeit lässt sich schätzen, wenn man in einem geschlossenen Gefäss operiert, in welchem die gasförmigen Produkte in Berührung mit dem Wasser bleiben.*) Man ist jedoch erheblichen Irrtümern ausgesetzt, wenn die Gase aus dem Kalorimeter herausgenommen und ausserhalb desselben bestimmt werden, da sich der Hydratationszustand des in den Gasen suspendiert bleibenden Chlorwasserstoffs in jedem Moment der Verbrennung in der Kammer und dann ausserhalb derselben ändern kann. Der Zustand des Chlorwasserstoffs ist daher nicht bekannt.

44. Durch Anwendung der kalorimetrischen Bombe und Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln ist es uns gelungen, die zahlreichen Fehlerquellen, welche diesen Bestimmungen anhaften, zu umgehen und einen vollkommen bestimmten Endzustand zu erzielen, in welchem sämtliches Chlor in Form von verdünnter Chlorwasserstoffsäure enthalten ist. Dies erreicht man dadurch, dass man eine passende Menge Wasser, in welchem arsenige Säure gelöst ist, im voraus in die Bombe bringt. Dieser Körper verwandelt sämtliches Chlor in Chlorwasserstoff, wie man sich durch Untersuchung der Verbrennungsprodukte, die man nach acht bis zehn Minuten austreten lässt, überzeugen kann. Man öffnet zu diesem Zweck das Schraubenventil der Bombe und lässt die entweichenden Gase in eine geringe Menge Wasser eintreten, welches ganz schwach durch Indigo gefärbt ist. Auf diese Weise lassen sich zehntel Milligramm Chlor nachweisen. Ein noch besseres Erkennungsmittel ist der Geruch des freien Chlors. Die nach Verlauf der angegebenen Zeit aus der Bombe entweichenden Gase enthalten nicht die geringste Spur von freiem Chlor, es ist also auch keine entsprechende Korrektur vorzunehmen. Der Chlorwasserstoff befindet sich vollständig in der Bombe im Zustand ver-

*) Ann. de Ch. et de Phys. 5. Serie, t. XXIII, p. 217 u. 226, 1881. Combustion des Ethers chlorhydriques.

dünnter wässriger Säure. Die Resultate sind daher vollkommen einwurfsfrei.

Wir haben uns durch genaue quantitative Bestimmungen überzeugt, dass die saure Lösung von arseniger Säure im Laufe von drei und einer halben Stunde keine Veränderung durch den auf 25 Atmosphären komprimierten Sauerstoff erleidet.

Man führt daher die Verbrennung in der gewöhnlichen Weise aus, was bei Verbindungen von hohem Wasserstoffgehalt sehr gut geht. Nachdem die Verbrennung beendet ist, bestimmt man in der einen Hälfte der Flüssigkeit in der bekannten Weise durch Kaliumpermanganat die Menge der noch vorhandenen arsenigen Säure. Hieraus lässt sich die Menge des Chlors berechnen, welche die Flüssigkeit während des Versuches absorbiert hat.

Die andere Hälfte der Flüssigkeit benutzt man zur Bestimmung der durch die Oxydation des Stickstoffs entstandenen Salpetersäure. Die Bestimmung wird in der gewöhnlichen Weise vermittelt des Stickstoffoxyds ausgeführt.

Vermittelt dieser Zahlenwerte ist die Verbrennungswärme, und also auch die Bildungswärme der Verbindung leicht zu berechnen. Man hat dabei auf die Wärme Rücksicht zu nehmen, welche durch die Umwandlung der gelösten arsenigen Säure in Arsensäure erzeugt wird (2450 cal. für 1 g gebundenen Sauerstoff). Bei der Berechnung derselben muss man vom freien Sauerstoff ausgehen, denn der Anfangszustand und der Endzustand des Systems ist derselbe, als wenn dieser Sauerstoff zuerst einen Teil des Chlorwasserstoffs unter Bildung von Wasser und freiem Chlor zerlegt hätte und wenn dann das Chlor durch seine Einwirkung auf dieses Wasser in Gegenwart der arsenigen Säure die Rückbildung von Chlorwasserstoff und die Bildung von Arsensäure bewirkt hätte.

45. Durch das beschriebene Verfahren ist das Problem vollständig gelöst, wenn die Chlorverbindungen reich an Wasserstoff sind. Zuweilen enthalten aber die Chlorverbindungen eine zu geringe Menge oder gar keinen Wasserstoff. Gewisse Chlorverbindungen, z. B. Chloroform und die Chlorkohlenstoffe, verbrennen nicht direkt. In diesem Fall muss

man der Chlorverbindung eine Substanz von hohem Wasserstoffgehalt zusetzen, die vollständig verbrennt und zugleich die erforderliche Menge Wasserstoff an das Chlor abgibt, um dieses, wenigstens zum grössten Teil, in Chlorwasserstoff zu verwandeln.

Dieser Kunstgriff leistet sehr gute Dienste, wenn es sich um Verbindungen handelt, die genug Kohlenstoff enthalten, um eine hinreichende Wärmemenge zu erzeugen. Dagegen liefert er für Substanzen wie die Chlorkohlenstoffe weniger genaue Resultate, da die eigne Verbrennungswärme dieser Körper zuweilen um einen geringen Bruchteil der gesamten Wärmemenge, d. h. der durch ein besonderes Brennmaterial, z. B. Kampfer, erzeugten Wärme ausmacht. Eine Ungenauigkeit von einigen Tausendstel in dieser letzteren macht sich durch einen beträchtlichen Fehler in der Verbrennungswärme und der Bildungswärme der Chlorkohlenstoffe bemerkbar. Dies Verfahren ist jedoch bis jetzt das einzige, welches wenigstens annähernd richtige Resultate liefert.

46. Als Beispiel mag ein Versuch mit Ortho-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, dienen.

Die Verbrennung wurde in Gegenwart von Wasser, arseniger Säure und Kampfer ausgeführt.

Da das Dichlorbenzol und der Kampfer zusammenschmelzen, nachdem die Pastillen einige Minuten über einander gelegen haben, muss die Verbrennung möglichst schnell ausgeführt werden.

Nach jedem Versuch wurde durch Einleiten der Gase in eine schwach gefärbte Indigolösung die Abwesenheit von freiem Chlor konstatiert.

Chlorbenzol.		0.7404 g
Kampfer		0.3823 „

Titrierte Lösung von arseniger Säure:

$$As_2O_3 = 40 \text{ ccm.}$$

Nach Beendigung des Versuchs wurde das Gewicht der oxydierten arsenigen Säure bestimmt.

Gang des Versuchs:

Vorher	9.462 ⁰
1. Minute	9.462 ⁰
2. „	9.462 ⁰
3. „	9.462 ⁰

Entzündung.

4. Minute	12.000 ⁰
5. „	12.340 ⁰
6. „	12.352 ⁰
7. „	12.346 ⁰
8. „	12.335 ⁰

Nachperiode.

9. Minute	12.326 ⁰
10. „	12.318 ⁰
11. „	12.310 ⁰
12. „	12.302 ⁰
13. „	12.295 ⁰
14. „	12.286 ⁰
Δt , nicht korrigiert .	2.873 ⁰
Korrektion	0.036 ⁰
Δt , korrigiert	<u>2.909⁰</u>

$$M = 2437.3$$

Gesamtwärme	7092.5 cal.
As ₂ O ₃ oxydiert . . .	0.312 g
O ₂ gebunden	0.050 „

Andererseits wurde durch Bestimmung des Stickstoffoxyds gefunden

Gebildete HNO ₃ . . .	0.132 g.
----------------------------------	----------

Vermittelst dieser Zahlen erhält man die folgenden Wärmewerte:

Verbrennung des Eisens . .	22.4 cal.
„ des Kampfers	3550.8
As ₂ O ₃ + O ₂	123
HNO ₃ (gelöst)	30
	<u>3726.2 cal.</u>

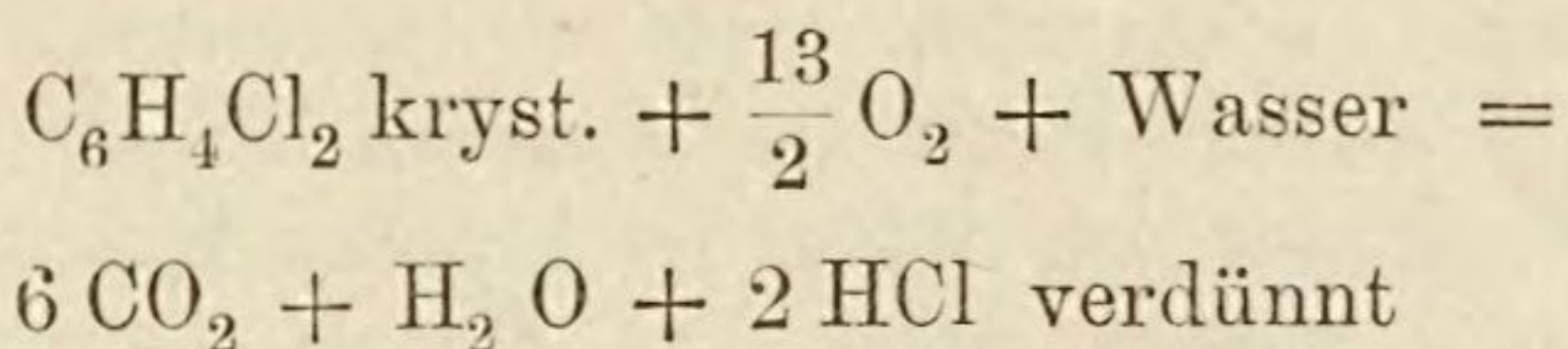
Wenn man diese Zahl von 7092.5 abzieht, erhält man für die eigentliche Reaktionswärme

$$3366.3 \text{ cal.}$$

und für 1 g Dichlorbenzol

$$4546.4 \text{ cal.}$$

Für die auf das Molekulargewicht, 147 g, bezogene Reaktion



erhält man: + 667.7 Cal. für konstantes Volum und + 668 Cal. für konstanten Druck.

47. **Verbrennung gasförmiger Körper.** Die Verbrennung der Gase kann in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt werden, und gerade für diesen Zweck hatte ich sie ursprünglich erfunden. Allein die Bedingungen, welche für die vollständige Verbrennung eines Gases günstig sind, sind ganz verschieden von den Bedingungen, welche für die Verbrennung anderer Körper günstig sind, ja sie bilden in mancher Hinsicht das gerade Gegenteil von diesen. Bei Gasen ist der Sauerstoff mit der brennbaren Substanz von Anfang an innig gemengt und die Verbrennung ist eine sehr gleichförmige. Um eine möglichst hohe Temperatur zu erzielen, darf der Sauerstoff keineswegs im Ueberschuss, sondern er muss genau in der zur Verbrennung erforderlichen Menge vorhanden sein. Unter dieser Bedingung ist die Verbrennung, wie aus der eudiometrischen Praxis bekannt ist, eine vollständige, wenn nicht zu grosse Mengen von Gasen gegenwärtig sind, die an der Reaktion nicht teilnehmen. Die günstigste Bedingung für eine vollständige Verbrennung ist, wie man sieht, für Gase eine ganz andere als für nicht flüchtige Substanzen. Für Gase unter gewöhnlichem Druck ist ein Druck des Sauerstoffs von 25 Atmosphären ein viel zu hoher. Der günstigste Druck des Sauerstoffs ist je nach der Zusammensetzung des Gases etwas verschieden, wenn aber diese genau bekannt ist, so

lässt sich das erforderliche Volum des Sauerstoffs berechnen.

48. Inhalt der Bombe. Man ermittelt zunächst genau den Inhalt der Bombe, indem man sie bei einer bekannten Temperatur mit Wasser füllt. Dann macht man sie luftleer, um alle Luftblasen zu entfernen, und füllt sie dann vollständig mit Wasser. Dann schliesst man das Schraubenventil, entfernt das ausgetretene Wasser mit Fliesspapier und wägt die mit Wasser gefüllte Bombe. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Da das Gewicht der leeren Bombe und die Dichtigkeit des Wassers bei der betreffenden Temperatur bekannt ist, ist es leicht, den Inhalt der Bombe zu berechnen. Dabei muss auf den Gewichtsverlust des Wassers in der Luft Rücksicht genommen werden. Die verschiedenen Bomben, welche ich bei meinen Versuchen benutzte, hatten einen Inhalt von 300 bis 450 ccm.

Das Volum des zu verbrennenden Gases ist ebenfalls für jeden einzelnen Versuch bekannt; es muss nach der Verbrennung durch Wägen der erzeugten Kohlensäure kontrolliert werden.

Die Verbrennung kann nun nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

49. Erste Verbrennungsmethode. Man mischt das reine brennbare Gas mit reinem Sauerstoff in geringem Ueberschuss. Von diesem Gemisch bereitet man ungefähr zwei Liter. Das Gas befindet sich über Quecksilber und ist mit Wasserdampf gesättigt. Dann macht man die Bombe luftleer und verbindet sie durch geeignete Kapillarröhren mit der Flasche, in welcher das Gas über Quecksilber enthalten ist. Durch Oeffnen des Ventils lässt man das Gas in die Bombe eintreten. Die Kapillarröhren füllen sich gleichzeitig mit dem Gasgemisch. Ein Dreiwegehahn (S. 49) gestattet, die Bombe nochmals auszupumpen, so dass diesmal ein Rest von dem Gasgemisch zurückbleibt. Man füllt die Bombe von neuem mit dem Gemisch unter einem genau gemessenen Druck. Dann schreitet man zur Verbrennung, die durch einen einzigen elektrischen Funken bewirkt wird.

Nach Beendigung des Versuchs wird ein weiter unten beschriebener Kontrollversuch ausgeführt.

Bei diesem Verfahren arbeitet man unter gewöhnlichem Druck und das brennbare Gas nimmt nur einen Teil des Volums der Bombe ein, z. B. ein Drittel bei Sumpfgas ($\text{CH}_4 + \text{O}_4$), ein Viertel bei Aethylen ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_6$), ein Sechstel bei Propan ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_{10}$). Durch diesen Umstand wird die Temperaturerhöhung und daher auch die Genauigkeit der Messung vermindert. Es ist daher vorzuziehen, in der folgenden Weise zu verfahren.

50. Zweite Verbrennungsmethode. Man bereitet ungefähr zwei Liter reines Gas von genau bekannter Zusammensetzung. Dasselbe wird über Quecksilber aufgefangen und muss mit Wasserdampf gesättigt sein. Nachdem die Bombe luftleer gemacht ist, wird das Gas in der beschriebenen Weise durch Kapillarröhren unter Anwendung eines Dreiwegehahns in dieselbe eingeführt. Man pumpt die in Wasser von bekannter Temperatur stehende Bombe nochmals aus und füllt sie nochmals mit dem Gas. Die letztere Operation wird unter einem Druck ausgeführt, welcher den Atmosphärendruck etwas übersteigt. Dann isoliert man die Bombe und öffnet einen Augenblick das Schraubenventil, damit sich das eingeschlossene Gas mit dem Atmosphärendruck ins Gleichgewicht setzt. Darauf schliesst man das Ventil und lässt die geringe Menge Gas, welche in dem Kanal der Schraube enthalten ist, in die Luft austreten.

Dann befestigt man auf dieser Schraube ein Kapillarrohr, welches mit dem Behälter des komprimierten Sauerstoffs in Verbindung steht. In diese Verbindung ist ein speziell für diesen Zweck konstruiertes Quecksilbermanometer eingeschaltet, welches Drucke bis zu 10 Atmosphären angiebt und dessen Teilung zehntel Atmosphären abzulesen gestattet.

Wir wollen annehmen, das in der Bombe enthaltene Gas sei Aethylen, welches zur vollständigen Verbrennung das Dreifache seines Volums Sauerstoff erfordert. Wir entnehmen mit Rücksicht auf den Stickstoffgehalt von 5 bis 10 Prozent dem Behälter etwas mehr Sauerstoff, etwa das $3\frac{1}{2}$ fache des Volums des brennbaren Gases. Der Druck des Gasgemenges in der Bombe muss daher schliesslich gleich $4\frac{1}{2}$ Atmosphären sein. Bei Propan muss er gleich

7 Atmosphären sein u. s. w. Nachdem mit Hilfe des komprimierten Sauerstoffs unter Beobachtung des Manometers der Druck hergestellt ist, schliesst man die Hähne, bringt die Bombe in das Kalorimeter und schreitet zur Verbrennung.

Hiermit ist der Versuch beendet. Es können jedoch Zweifel darüber bestehen, ob das verbrannte Gas absolut rein gewesen ist. Es ist daher wesentlich, einen Kontrollversuch auszuführen. Derselbe wird in gleicher Weise wie bei der ersten Verbrennungsmethode ausgeführt und besteht darin, dass die durch die Verbrennung entstandene Kohlensäure gewogen wird. Die Ausführung des Versuchs geschieht in folgender Weise.

Man verbindet mit dem Ventilrohr der Bombe einen Dreiwegehahn, der einerseits mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung steht, deren Recipient einen Inhalt von einem halben Liter hat, und andererseits mit dem gewöhnlichen System von Absorptionsröhren für organische Analysen (Bimsteinrohr mit Schwefelsäure, Kugelrohr mit Kalilösung und U-Rohr mit festem Kali). Man darf nicht vergessen, dass das Gewicht der entstandenen Kohlensäure in manchen Fällen 3 bis 4 g beträgt. Man stellt den Dreiwegehahn so, dass die aus der Bombe austretenden Gase durch die Absorptionsröhren entweichen können. Dann öffnet man vorsichtig das Schraubenventil der Bombe und lässt die Gase so langsam Blase für Blase durch die Absorptionsröhren strömen, dass eine vollständige Absorption des Wasserdampfes und der Kohlensäure gesichert ist. Wenn kein Gas mehr austritt, muss das unter dem herrschenden Druck in der Bombe zurückbleibende Gas ausgepumpt werden. Man schliesst das Schraubenventil, stellt den Dreiwegehahn so, dass die Verbindung mit den Absorptionsröhren unterbrochen, dagegen die Verbindung mit der Pumpe hergestellt ist. Dann öffnet man das Schraubenventil wieder und saugt einen Teil des Gases in den Recipienten der Luftpumpe. Je nach dem Verhältnis der Dimensionen der Bombe und des Recipienten der Pumpe geht die Hälfte bis zwei Drittel der Gase aus der ersteren in den letzteren über.

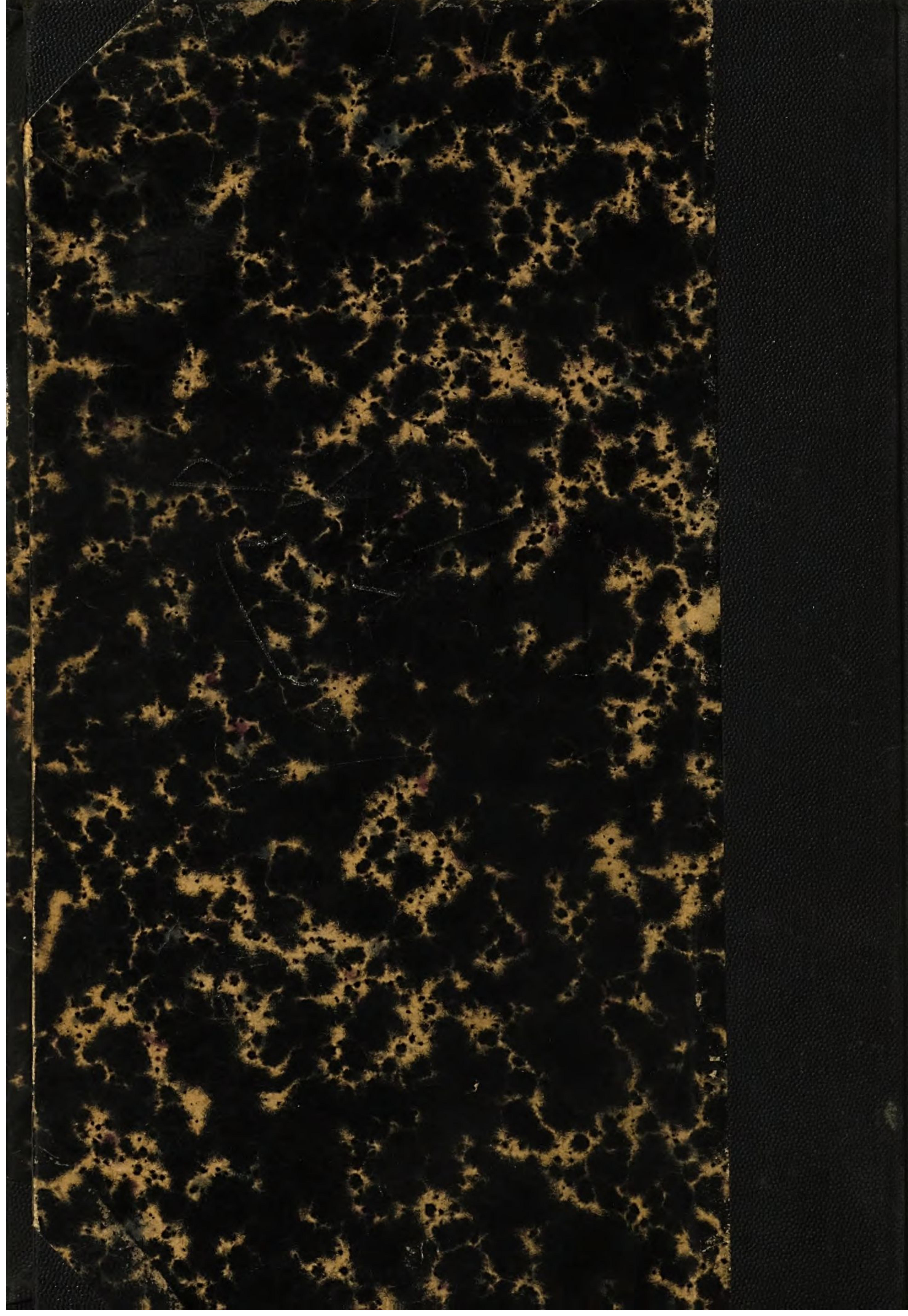
Jetzt schliesst man das Schraubenventil und den Drei-

wegehahn, stellt die Verbindung zwischen der Pumpe und den Absorptionsröhren her und lässt nach und nach das im Recipienten der Pumpe enthaltene Gas durch die Absorptionsröhren austreten. Dann stellt man vermittelst des Dreiwegehahns wieder die Verbindung zwischen Pumpe und Bombe her und wiederholt die Operation drei- bis viermal, so dass der grösste Teil der in der Bombe enthaltenen Gase aus derselben herausgesogen und in die Absorptionsröhren gedrückt wird. Anstatt jetzt mit dem direkten Auspumpen der Gase bis zur äussersten Grenze fortzufahren, trennt man die Pumpe, nachdem man das Vacuum hergestellt hat, von dem Apparat und lässt kohlenensäurefreie Luft in dieselbe eintreten. Dann wiederholt man mit dem neuen Gasgemisch, welches man auf diese Weise erhält, dieselben Operationen. Dieses Eintretenlassen von Luft muss vier- bis fünfmal wiederholt werden, damit in der Bombe keine wägbare Menge Kohlensäure zurückbleibt. Diese Reihe von Operationen ist zeitraubend und erfordert Geduld, bietet aber durchaus keine Schwierigkeit.

Nachdem sie beendet ist, werden die Absorptionsröhren mit Luft gefüllt und gewogen. Hierdurch erhält man das Gewicht der absorbierten Kohlensäure.

Dieses Gewicht selbst bedarf zuweilen der Korrektur, wenn man zur Ausführung der Verbrennung komprimierten Sauerstoff benutzt. Dieser Sauerstoff enthält nämlich zuweilen eine Spur Kohlensäure, die entweder durch einen stählernen Waschapparat absorbiert oder deren Menge in einem bestimmten Volum ermittelt werden muss. Hieraus berechnet man die Menge, welche in dem zur Verbrennung benutzten Sauerstoff enthalten war.

Schliesslich erhält man das wahre Gewicht der durch die Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und dieses Gewicht dient dazu, die Menge des Kohlenstoffs zu berechnen, die in dem verbrannten Gas enthalten war.



Berthelot, Marcellin,

Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen

Leipzig 1893

Chem. 26 pq

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11581376-6